Über Abkömmlinge des 1.3 Diphenylpropans und des 1.3 Diphenylpropylens.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen & naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Albert Moscherosch

aus Bischweiler (U.-E.)

Straßburg-Neudorf

Druckerei Albert Leibenguth

1914.

Über Abkömmlinge des 1.3 Diphenylpropans und des 1.3 Diphenylpropylens.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen & naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Albert Moscherosch

aus Bischweiler (U.-E.)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Straßburg-Neudorf

Druckerei Albert Leibenguth

1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548002_0088

Hrn. Prof. Dr. F. Straus, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus; zugleich danke ich Hrn. Prof. Dr. Johannes Thiele, sowie Hrn. Prof. Dr. E. Wedekind bestens für das mir stets entgegengebrachte Interesse.

Theoretischer Teil

Bei Versuchen, das Dianisalaceton

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$

mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Ketochlorid überzuführen, das nach den neuesten Anschauungen folgende Konstitution haben muß:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$

erhielten Straus und Ecker[1]) nicht den gesuchten Körper selbst, sondern ein Dichloradditionsprodukt. Lutz[2]) versuchte nun von diesem aus zum Ketochlorid selbst zu gelangen; er erreichte dieses Ziel schließlich auf Umwegen, indem er das Chloradditionsprodukt in methylalkoholischer Lösung mit Aluminiumamalgam in Gegenwart von Natriummethylat zum Methyläther des Ketochlorids:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$
$$\diagup\diagdown$$
$$H \quad OCH_3$$

reduzierte, also ein Molekül Chlor abspaltete unter gleichzeitigem Ersatz eines dritten Atomes Chlor durch die Methoxygruppe. Der Methyläther wurde dann durch Behandeln mit Salzsäure in das Hydrochlorid des Ketochlorids, ein Komplexsalz, übergeführt, das beim Kochen in Petroläther lösung leicht in Salzsäure und das Ketochlorid selbst zerfällt.

Obige Reduktion wurde nun von Lutz in ihren einzelnen Phasen, die wir bei der Kompliziertheit der Reaktion immerhin annehmen müssen, nicht experimentell aufgeklärt. Sie gewann weiteres Interesse in dem Augenblicke, wo

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 3004 (1906).

[2]) G. Lutz, Diss. Straßburg i. Els. 1909.

Krier[1]) bei analogen Versuchen in der Reihe des pp-Dichlorbenzalacetophenons

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

zu einem ganz anderen Resultate kam. Statt des Methyläthers des Ketochlorids erhielt Krier einen in der aliphatischen Kette chlorfreien Körper, dem er folgende Konstitution zuschrieb:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

In der vorliegenden Arbeit sollte nun untersucht werden, ob sich auf diese Reaktion vielleicht eine allgemein verwertbare Darstellungsmethode sonst schwer zugänglicher Acetylen-Kohlenwasserstoffe würde gründen lassen; gleichzeitig sollten die Zwischenstufen der Reaktion tunlichst aufgeklärt werden.

Im Gegensatz zum Dianisalaceton ist das Ketochlorid in der Reihe des pp-Dichlorbenzalacetophenons durch Behandlung des Ketons mit Phosphorpentachlorid direkt zu erhalten.[2]) Grund dieser auffälligen Verschiedenheit ist der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit in den beiden Reihen. Das Dianisalaceton und sein Chlorid sind in ihrer aliphatischen Kette viel ungesättigter und deshalb weit mehr zur Bildung von Additionsverbindungen die oft ganz beständig sind, geneigt als die entsprechenden Derivate des chlorsubstituierten Benzalacetophenons. Während in der ersteren Reihe das Dibromid ein durchaus beständiger Körper ist[3]), konnte in der zweiten Reihe nur noch das entsprechende Chloradditionsprodukt isoliert werden.[4]) Auch in anderen Fällen z. B. Oxydationsversuchen[5]) machte sich der gesättigtere Charakter in der Benzalacetophenonreihe bemerkbar.

---

[1]) Ann. der Chemie 374.134

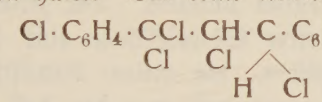
[2]) A. Ackermann, Diss. Bern 1912 S. 37.

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 2990 (1906).

[4]) A. Ackermann, Diss. Bern 1912, 38.
Straus und Krier, Ann. d. Ch., 374, 134 (1910)

[5]) Blankenhorn, Diss. Straßburg 1913, 7.

Bei der Darstellung des Dichloradditionsproduktes verfuhr ich zunächst so, daß Ketochlorid und Chlor in bestimmter Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die entsprechenden Mengen zusammengegeben und den Strahlen der Sonne oder einer elektrischen Bogenlampe ausgesetzt wurden. Diese Chlorierungsmethode nahm viele Stunden in Anspruch. Wurde sie unter Verwendung von etwas überschüssigem Chlor fortgesetzt, bis alles Ketochlorid verschwunden war, so erhielt ich, selbst wenn das Halogen in mehreren Portionen zugesetzt wurde, immer ein Gemisch zweier Körper, deren Trennung und Reindarstellung ziemlich schwierig war. Der eine zersetzte sich bei 166° und erwies sich als ein Substitutionsprodukt, das außer dem angelagerten Molekül noch ein weiteres Atom Chlor aufgenommen hatte. Das reine Additionsprodukt



schmolz bei 99½°. Wurde nur mit der berechneten Menge Chlor gearbeitet, so war zwar noch etwas unverändertes Chlorid nachweisbar, immerhin konnte so das Additionsprodukt fast rein erhalten werden. Jedoch ergab die Analyse trotz der peinlichsten Reinigung immer noch einen etwas zu hohen Chlorgehalt, was ich mit Krier, der Aehnliches beobachtete[1]), einer geringen auf diesem Wege demnach überhaupt nicht vermeidbaren Substitution zuschreibe. Ich versuchte aus diesen Gründen, die Anlagerung mit Hilfe von Sulfurylchlorid durchzuführen. Dieses ist in der Patentliteratur[2]) mehrfach für Chlorsubstitution verwendet worden, kürzlich auch von Norris[3]) als ausgezeichnetes Mittel für Addition von Chlor gerade in solchen Fällen empfohlen worden, wo träge reagierende Doppelbindungen vorliegen. Es reagierte auch mit dem Ketochlorid, aber recht langsam. Ich kam nun auf die Vermutung, ob Kampfer, der ja auch für die Vereinigung

[1]) Ann. der Chemi 374, 149. Anm.

[2]) D. R. P. 251100 d. „B. A. S. F."

[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. 43, 2942 und 2949 (1910)

von SO_2 und Cl der typische Katalysator ist, nicht auch die umgekehrte Reaktion beschleunigen könnte und hatte damit Erfolg. Es gelang mir durch mehrstündiges Kochen unter Zusatz von Kampfer das Ketochlorid, selbst in größeren Portionen von 50 und mehr Gramm, glatt und ohne irgend welche Substitution in das Chloradditionsprodukt überzuführen.

Bei der Wiederholung des Krier'schen Reduktionsversuchs[1]) kam ich nun zu einem verblüffenden Resultat. Es gelang mir zuerst auf keine Art und Weise, den Krier'schen Körper vom Schmelzpunkt 79° zu erhalten. An seiner Stelle erhielt ich einen anderen, der 10° tiefer schmolz und dessen Mischprobe mit dem mehrere Monate alten, noch von Krier herrührenden Acetylenkörper eine größere Schmelzpunktsdepression aufwies. Der Krier'sche Körper gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne, blaustichigrote Farbreaktion, die meine Reduktionslösungen auch stets zeigten, was doch nur der Fall sein konnte, wenn der Acetylenkörper sich im Reaktionsgemisch wirklich bildete. Wenn aber letzteres aufgearbeitet wurde, ergab sich stets der neue Körper, dem die erwähnte Schwefelsäurereaktion vollständig abging. Diese Tatsache ist nur durch die Annahme des Acetylenkörpers als eines unbeständigen Zwischenproduktes zu erklären. Nach der Analyse lag in dem neuen Reduktionsprodukt der um 2 H-Atome reichere Körper $C_{15}H_{16}Cl_2$ vor, der also zu dem Kr er'schen Kohlenwasserstoff in der Beziehung eines Aethylens zum entsprechenden Acetylen steht.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

Neues Reduktionsprodukt

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

Kohlenwasserstoff von Krier

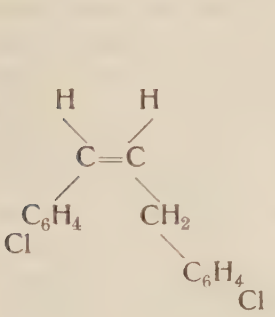
Der neue Körper zeigt die Eigenschaften eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, entfärbt Permanganatlösung

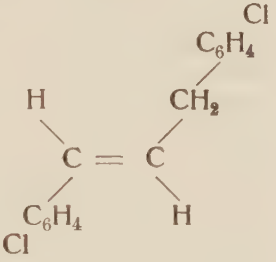
[1]) Straus u. Krier, Ann. d. Chemie 374, 134 und 149 (190)

und bildet mit Brom ein schön kristallisierendes Additionsprodukt:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Br}{CH} \cdot \underset{Br}{CH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

das nun merkwürdigerweise bei der Reduktion nicht mehr den Ausgangskörper zurückbildete, sondern einen isomeren Kohlenwasserstoff gab, der bei 59° schmolz, und der bereits von anderer Seite [1]) durch direkte Reduktion des Ketochlorids erhalten worden ist. Es kann sich hier nur um eine Raumisomerie der Aethylenbindung im Sinne van't Hoffs handeln.





Da bereits von anderer Seite das Studium dieser Isomerieverhältnisse in Angriff genommen ist, habe ich auf Weiterverfolgung derselben meinerseits verzichtet.

Wie ich oben bemerkte, entsteht der Krier'sche Acetylenkörper bei der Reduktion zum Aethylenkörper als Zwischenprodukt; um ihn zu fassen, muß man die Bedingungen, unter denen er sich bildet, scharf einhalten. In erster Linie kommt die Reaktionsdauer in Betracht, die 5 bis 6 Minuten betragen muß. Bleibt man darunter, so erhält man schließlich einen öligen Rückstand, aus dem sich nichts isolieren läßt. Im entgegengesetzten Falle geht die Reduktion weiter zum Aethylenkörper und zwar unter Umständen schon bei 8—10 Minuten quantitativ. Ferner

[1]) Privatmitt. von Herrn Lembercier. S. Experimenteller Teil

ist es sehr zweckmäßig, die Reaktion so heftig wie möglich vor sich gehen zu lassen, event. also durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu fördern. Aus demselben Grunde spielt die Form des Aluminiums eine Rolle. Dasselbe zerfiel dabei vollständig zu Schlamm; es erlangte häufig einen derartigen Feinheitsgrad, daß es kolloidal durch das Filter ging; aber gerade dann waren die Resultate die besten. Ich habe die Reduktion meistens mit feinen Aluminiumspähnen durchgeführt; grobe Spähne sowie Aluminium-Grieß und Blech ergaben im allgemeinen sehr schlechte Resultate. Das Aluminium kann entweder mit ätherischer oder wässeriger Sublimatlösung angeätzt werden. Im ersteren Falle läßt man die Quecksilberchloridlösung zweckmässigerweise längere Zeit einwirken, im zweiten genügen 1—2 Minuten. Wenn das Aluminium mit Aether resp. Alkohol und Aether gut abgespült war und dann sofort zugegeben wurde, so war die Wirkung bei den feinen Spähnen in beiden Fällen gleich gut. Einen Einfluß der Einwirkungsdauer der ätherischen Quecksilberchloridlösung machte sich jedoch bei dem Aluminium in gröberer Form bemerkbar, wo ich bei längerer Einwirkungsdauer ausnahmsweise ganz gute Resultate erhielt. Aehnlichen Schwierigkeiten bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam sind bereits Lutz[1]) und Merck[2]) begegnet. Auf denselben Umstand dürfte die Tatsache zurückzuführen sein, daß die Reduktion in größeren Portionen zu durchaus ungenügenden Resutaten führte. Nur bei kleinen Mengen konnte ich zu Ausbeuten von 29—30% der Theorie gelangen. Als fördernd in demselben Sinne, habe ich die Erhöhung der Konzentration angesehen. Aus diesem Grunde habe ich die Menge des Natriummethylats auf die Hälfte und weniger beschränkt, ohne dadurch eine Verschlechterung der Ausbeute zu erhalten. Nach vielen Versuchen habe ich die Methode, wie sie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, als die zweckmässigste erkannt.

[1]) G. Lutz, Diss. Straßburg. 1909. S. 46

[2] K. Merck, Diss. Straßburg 1913. S. 33

Als weiterer Beleg dafür, daß der Acetylenkörper wirklich als Zwischenprodukt bei der Reduktion auftritt, kann gelten, daß er sich unter den gleichen Bedingungen fast quantitativ in den Aethylenkörper überführen läßt.

Zwischen dem Dichloradditionsprodukt und dem Acetylenkörper mußten nun noch mehrere Zwischenstufen vorhanden sein. Besonders interessant war es, festzustellen, wo bei den gegebenen Bedingungen nun der erste Eingriff in das Molekül des Ausgangsmaterials geschähe. Es waren da verschiedene Möglichkeiten vorhanden. Es konnte z. B. Chlor ohne Ersatz herausgenommen oder auch in Form von Salzsäure abgespalten werden, andererseits war auch an einen Austausch gegen den Methoxylrest zu denken. Alle dahingehenden Versuche führten nun immer zu demselben Resultate. Die erste Einwirkung der vorhandenen Reagenzien bestand in der Abspaltung eines Moleküles Salzsäure. Dies war nach 3 Richtungen möglich:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH \cdot \underset{Cl}{CCl} \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

1) $R \cdot CCl : CH \cdot \underset{Cl}{CCl} \cdot R$ | 3) $R \cdot CHCl \cdot \underset{Cl}{C} : \underset{Cl}{C} \cdot R$

2) $R \cdot CH : \underset{Cl}{C} \cdot \underset{Cl}{CCl} \cdot R$

Da das eine Kohlenstoffatom mit drei negativen Resten verbunden ist, spricht die größte Wahrscheinlichkeit dafür, daß es eines der an diesem sitzenden Chloratome ist, das mit dem benachbarten Wasserstoffatom aus dem Molekül austritt, so daß Formel 3 wohl als die mutmaßliche Konstitutionsformel anzusprechen ist. Hiergegen könnte der Einwand erhoben werden, daß dieser Körper die Eigenschaften eines richtigen Ketochlorids aufweisen müßte. Diese Folgerung ist aber insofern nicht ganz berechtigt, als bis jetzt Erfahrungen über analog konstituierte Ketochloride mit Halogen statt Wasserstoff an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen nicht vorliegen. Einige Beobachtungen sprechen im Gegenteil dafür, daß eine derartige Substitution

die Reaktionsfähigkeit der Gruppe — CHCl — herabsetzen muß [1]). So reagiert von den beiden Verbindungen

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

und

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

die erste etwa 15 mal so schnell mit Wasser [2]) und leitet den Strom besser [3]), und schließlich ist auch der Ersatz der Kernwasserstoffatome durch Chlor, durch welche ganz allgemein die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt wird [4]), im Princip kein anderer Vorgang, da der Kern der ungesättigten aliphatischen Kette konjugiert ist.

Wir sind also eher berechtigt, als Folge der beiden an der Doppelbindung sitzenden Chloratome zum mindest eine starke Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des dritten Halogenatoms, also gegenüber den eigentlichen Ketochloriden wohl eine quantitative, aber keine qualitative Verschiedenheit zu erwarten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Benzylchloridabkömmling allerdings in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich, doch schon bei sehr gelinder Erwärmung färben sich die einzelnen Flocken schön purpurrot und die ganze Flüssigkeit schwach rosa. Wir dürfen diese Farbreaktion wohl durch die Annahme erklären, daß auch in diesem Falle die Schwefelsäure analog wirke, wie bei den echten Ketochloriden, d. h. zur Bildung eines gefärbten Sulfats führt, das hier nur in der überschüssigen Säure sehr schwer löslich zu sein scheint.

Auch die Austauschbarkeit des einen Chloratoms ist nicht vollständig unterbunden. Aus den Mutterlaugen des Chlorids kristallisiert bei längerem Stehen langsam ein weißer Körper aus, der durch Ersatz eines Chloratoms gegen den Rest — OCH_3 entstanden ist und dem wir

[1]) Straus, Ann. d. Chemie 393. 249

[2]) Ann. 393, 329 (1912) und Ber. d. D. Ch. Ges. 42. 2171

[3]) Diss. A. Düzmann, Straßburg 1913 Frage 10 und 11.

[4]) Ebenda

wohl folgende Konstitutionsformel als die wahrscheinlichste zuteilen müssen:

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CCl : CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl \longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CH(OCH_3)\cdot CCl : CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

Diese Umsetzung läßt sich dann auch durch einstündiges Kochen des reinen Chlorids mit Methylalkohol ohne Methylatzusatz erreichen. Wir sehen also, daß die Beweglichkeit des einen Chloratoms noch relativ groß ist und daß, wenn wir das Chlorid mit den eigentlichen Ketochloriden auch nicht auf eine Stufe stellen dürfen, der Unterschied doch nur ein quantitativer ist. Die Bildung des Aethylen- bezw. Acetylenderivats muß demnach entweder von dem erwähnten Diphenyl-Trichlorpropylen oder seinem Methyläther aus weiter verfolgt werden. Tatsächlich läßt sich das erstere unter den für die Reaktion verwendeten Bedingungen: Einwirkung des Reduktionsmittels in alkalisch-alkoholischer Lösung, in wenigen Minuten glatt in das Aethylenderivat überführen. Daß dabei der Methyläther als Zwischenstufe durchlaufen wird, erscheint unwahrscheinlich. Zwar sind derartige CH_3O — Gruppen leicht gegen Wasserstoff zu ersetzen, aber der Uebergang des Propylens in den Methyläther erfolgt, wie erwähnt, ziemlich langsam, und außerdem ist nun auch die direkte Ueberführung des Trichlorpropylens in den Aethylen-Kohlenwasserstoff unter Ausschluß von Alkohol, mit Aluminium amalgam in ätherischer Lösung gelungen. Demnach dürfte die Reaktion über die folgenden Zwischenstufen verlaufen:

1) $Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH : CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl$

$$\longrightarrow \overset{Cl\quad Cl}{Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH\cdot CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl}$$ 2)

$$\longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CCl : CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl$$ 3)

$$\longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C \vdots C\cdot C_6H_4\cdot Cl$$ 4)

$$\longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH : CH\cdot C_6H_4\cdot Cl$$ 5)

Der Uebergang 3 in 4 enthält wieder zwei Vorgänge, Ersatz von Cl gegen H und Eliminierung der beiden benachbarten Cl-Atome. Es ist mir nicht gelungen, hier Zwischenprodukte zu fassen, also etwa:

3a) $R \cdot CH_2 \cdot CCl : CCl \cdot R$ od. 3b) $R \cdot CHCl \cdot C \vdots C \cdot R$

und so diese Reaktionsfolge vollständig in Stufen aufzulösen. Offenbar erfolgt der Angriff des Reduktionsmittels nur unter Bedingungen, bei welcher auch bereits die dreifache Bindung Wasserstoff aufnimmt[1]) und das ist der Grund, weshalb der interessantere Kohlenwasserstoff mit 3facher Bindung so schwer zu fassen ist. Trotzdem es so gelungen ist, die von Krier beobachtete Reaktion einigermaßen aufzuklären, war der praktische Erfolg nicht sehr groß. Ich hatte gehofft, für die einzelnen Zwischenstufen glatt verlaufende Verfahren ausarbeiten zu können und so eine brauchbare Darstellung für diese interessanten Acetylenabkömmlinge zu finden. Die oben beschriebenen Einzelreaktionen, vor allem der Uebergang 3 in 4, verlaufen aber nicht sehr glatt. Es entstehen viele ölige Nebenprodukte, die nicht aufzuklären waren, deren Bildung aber verständlich ist, wenn man bedenkt, daß ja 2 in 3, gerade die Einwirkung des Methylats, wie schon oben ausgeführt wurde, in sehr mannigfaltiger Weise verlaufen kann. Jedenfalls liegt aber der Schlüssel der Reaktion in der primären Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure.

Wenn wir hiermit den Verlauf in der Reihe des Dianisalacetons vergleichen, so erscheint der verschiedenartige Verlauf in beiden Fällen mit der verschiedenen Konstitution der Dichloradditionsprodukte, von denen ausgegangen wird, hinreichend begründet:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \overset{Cl}{CHCl} \cdot \overset{Cl}{CH} \cdot CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl \text{ und}$$

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot \overset{Cl}{CH} \cdot \overset{Cl}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$

[1]) Ueber leichte H-Aufnahme des Phenylacetylens vergl. Straus Ann. 342. 201

Beim Derivat des Dianisalacetons ist einmal die Gruppe — CHCl — in dem Dichloradditionsprodukt selbst noch recht reaktionsfähig und tauscht ihr Chloratom leicht gegen OCH_3 aus; dann aber fallen offenbar die beiden addierten Chloratome leichter ohne Ersatz herunter, als eine Abspaltung des einen von ihnen als Salzsäure erfolgt, denn es kommt ja nicht zu der Anhäufung von negativen Gruppen an dem einen C-Atom.

Da bei den bisher beschriebenen Versuchen über die Einwirkung von Alkali auf das Dichloradditionsprodukt des Ketochlorids die Hauptschwierigkeiten darin zu liegen schien, daß verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen konnten, versuchte ich, solche Reagenzien darauf wirken zu lassen, welche einen einheitlicheren Reaktionsverlauf erwarten ließen, wie z. B. Pyridin und derartige Basen. Sehr bald aber wurde ich durch die vorläufigen Versuche darauf georängt, das Ketochlorid selbst auf sein Verhalten hierbei zu untersuchen, also es mit HCl abspaltenden Mitteln zu behandeln, möglichst unter Bedingungen, bei welchen ein doppelter Austausch des reaktionsfähigen Cl-atoms nicht stattfinden kann. Die Resultate sind äußerst merkwürdig und scheinen dafür zu sprechen, daß intermediär ein äußerst ungesättigter Rest, vielleicht ein Methylenderivat $R \cdot CCl : CH \cdot C \cdot R$ entsteht, dessen Bildung zu unerwarteten Reaktionen Veranlassung gibt. Leider ist es mir nur sehr unvollkommen gelungen, die Vorgänge aufzuklären.

Zunächst versuchte ich ein Reagenz, das von Thiele & Wanscheidt[1]) angegeben wurde und das vorzüglich geeignet scheint, H und Cl, die an einem C gebunden sind, als HCl abzuspalten. Wenigstens gelang es dort,

[1]) Centralblatt 1910. II. 1923 und Ann. 376, 270.

9 Bromfluoren glatt in Dibiphenylenäthen überzuführen [1]):

Danach erwartete ich aus dem Ketochlorid ein Derivat des Diphenyldicinnamenyläthylens zu erhalten.

$$\begin{array}{l} Cl\cdot C_6H_4\cdot CCl : CH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot Cl \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ Cl\cdot C_6H_4\cdot CCl : CH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot Cl \end{array}$$

Behandelt man das Ketochlorid des pp-Dichlor-Benzalacetophenons in Acetonlösung mit methylalkoholischem Kali, so setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort beim Zusammenbringen der Reagenzien eine Reaktion ein, wie sich aus der auftretenden Braunfärbung ergibt, die allmählich in ein helleres Orange übergeht. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung eines schwachgrünen Körpers. Wir müssen aus diesen Farberscheinungen auf ein wahrscheinlich rotes Zwischenprodukt schließen, da auch der frisch abfiltrierte weiße Körper häufig noch einen rötlichen Farbton aufwies. Die Isolierung irgend eines Zwischenproduktes ist mir jedoch nicht gelungen. Eine wesentliche Rolle beider Reaktion spielt die Konzentration; die besten Resultate wurden erhalten, wenn höchst konzentriertes Kali verwandt wurde.

Der erhaltene schwachgelbe Körper erwies sich in fast allen Lösungsmitteln als äußerst schwer löslich Aus diesem Grunde mußte auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichtet werden. Die Analyse ergab jedoch, daß bei der Reaktion nicht nur ein Molekül HCl, sondern auch ein Atom Cl ausgetreten war, also das gesamte in aliphatischer Bindung befindliche Chlor reagiert hatte.

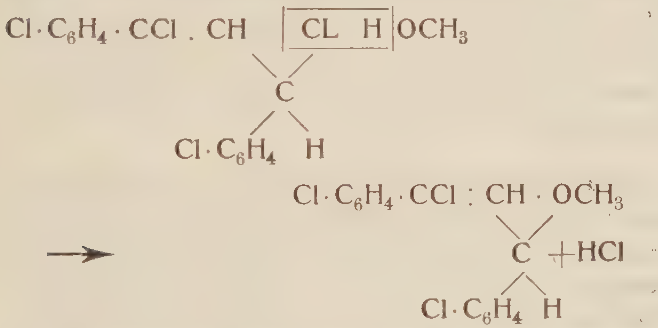
---

[1]) Ann d. Chemie 376. 271

Unter der Annahme, daß zwei Moleküle zusammen getreten sind, könnte man an die folgende Formel denken:

$$\begin{array}{l} Cl \cdot C_6H_4 \cdot C{=}CH{-}C \cdot C_6H_4 \cdot Cl \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad \| \\ Cl \cdot C_6H_4 \cdot C{=}CH{-}C \cdot C_6H_4 \cdot Cl \end{array}$$

Dem widerspricht aber die gelbe Farbe des Körpers. Gegen Brom und Permanganat ist er gesättigt. Die Ausbeute ist nicht allzu gut; wie die Farbreaktion der alkoholischen Lauge mit konzentrierter Schwefelsäure zu schließen gestattet, findet auch so ein teilweiser Austausch des reaktionsfähigen Cl — atoms statt, der zu dem von Ackermann [1]) beschriebenen Methyläther führt.



Ich erwartete, das interessante Umwandlungsprodukt des Ketochlorids in besserer Ausbeute zu erhalten, wenn jede Möglichkeit einer doppelten Umsetzung ausgeschlossen war und versuchte deshalb die Einwirkung tertiärer Basen, zunächst des Pyridins. Mit diesem reagiert das Ketochlorid des pp-Dichlor-Benzalacetophenons jedoch in ganz andersartiger Weise. Bereits Ackermann [2]) hat eine Einwirkung qualitativ festgestellt. Ich kann seine Erfahrungen durchaus bestätigen; nur gelang es mir durch Zugabe eines Pyridinüberschusses auf eine Benzollösung des Chlorids es vollständig umzuwandeln, wie sich durch das Verschwinden der Schwefelsäurereaktion leicht feststellen ließ, während Ackermann sein Ausgangsmaterial großen Teils zurückgewinnen konnte. Doch war es auch

---

[1]) A. Ackermann, Diss. Bern 1912. 13 und 14.
[2]) „ „ „ „ 63

mir nicht möglich, aus den entstehenden Schmieren irgend ein charakteristisches Produkt zu isolieren.

Zu besseren Resultaten gelangt man, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet, und das Chlorid mit einem kleinen Ueberschuß über die für 3 Moleküle berechnete Menge Pyridin erhitzt, oder noch besser mit der 4—5fachen Menge Pyridin, letzteres also selbst gleichzeitig als Lösungsmittel benutzt, wobei ich es dahin gestellt sein lassen möchte, ob dabei die Schmierenbildung wirklich geringer ist oder ob die Isolierung des Reaktionsproduktes nur deshalb leichter ist, weil die Schmieren größtenteils in überschüssigem Pyridin in Lösung bleiben. Der größte Teil des Reaktionsproduktes kristallisiert beim Erkalten neben salzsaurem Pyridin direkt aus und läßt sich abfiltrieren; ein kleiner Rest kann aus der Mutterlauge gewonnen werden.

Die Reinigung bot recht erhebliche Schwierigkeiten, da der gebildete Körper in den meisten Lösungsmitteln wie Aether, Petroläther, Aceton etc. fast unlöslich ist und andererseits das schmierige Nebenprodukt derart fest an dem Körper haftet, daß dieser, der selbst schwach gelbgrün ist, oft noch nach mehrmaligem Umkristallisieren von jenem braun gefärbt war. In Essigester und Benzol war die Schmiere zu schwerlöslich, um eine Trennung mit ihnen zu erreichen. Ich kam schließlich zum Ziele, indem ich wiederholt mit wenig Aceton extrahierte und dann je 2—3 Gramm aus 4—500 ccm Aceton umkristallisierte. Nachträglich fand ich eine Reinigungsmethode, die schneller und sicherer zum Ziele führte. Ich erkannte die schwach basische Natur des neuen Körpers und damit seine Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure und Unlöslichkeit in verdünnten Säuren. Löst man nun in ersterer das Rohprodukt, wobei man ohne Bedenken auf 50—60° erwärmen darf und gießt die braune Lösung nach dem Erkalten langsam in viel Wasser, so fällt der Körper in feinen gelben Nädelchen vollkommen rein aus, wenn das Rohprodukt nicht zu verschmiert war. In

letzterem Falle muß die Behandlung ein zweites Mal wiederholt werden.

Wie besondere Versuche ergaben, wird bei der Reaktion sämtliches aliphatisch gebundenes Chlor abgespalten; in dem Reaktionsprodukt findet sich Stickstoff; es ist also Pyridin in das Molekül eingetreten. Dem entspricht, daß ich den Körper weder mit Dimethylanilin, das ebenfalls reagiert, erhalten konnte, noch mit Chinolin [1]). Es hat eine Wechselwirkung zwischen einem Molekül Chlorid und 3 Molekülen Pyridin stattgefunden, wobei sich neben 2 Molekülen salzsaurem Pyridin ein Molekül des neuen Körpers bildet, dessen Bruttozusammensetzung hiernach $C_{20}H_{13}NCl_2$ sein müßte:

$$C_{15}H_{10}Cl_4 + 3\ C_5H_5N \longrightarrow C_{20}H_{13}NCl_2 + 2\ C_5H_5N \cdot HCl$$

Diese Annahme wurde durch die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. Der Körper zeigt wie erwähnt sehr schwach basische Natur. Er ist in konzentrierter Schwefelsäure farblos löslich und wird von Wasser unverändert gefällt. In konzentrierter wässerigen Salzsäure ist er sehr schwer löslich. Leitet man trockene gasförmige Salzsäure in eine Benzollösung, so fällt ein öliges Hydrochlorid, das aber beim Versuche, das Lösungsmittel zu entfernen, bereits völlig dissoziierte. Die Lösungen des Körpers in organischen Lösungsmitteln sind gelblich und zeigen schöne, grüne Fluoreszenz.

Um einen Einblick in die Konstitution des neuen Körpers zu gewinnen, wurde derselbe zunächst oxydiert. Es wurden dabei regelmäßig die beiden vom ursprünglichen Keton herrührenden Benzolkerne als p-Chlorbenzoesäure erhalten. Ein Oxydationsprodukt, aus dem sich aber ein Rückschluß auf das Mittelstück des Moleküls hätte machen lassen, war nicht zu erhalten.

---

[1]) Vergl. später.

Interessant ist sein Verhalten gegen salpetrige Säure. Es bildet sich äußerst leicht ein fester, intensiv roter Körper, der jedoch besonders in Lösungsmitteln höchst unbeständig ist und allerlei Umlagerungen erfährt, wobei häufig Verschmierung eintritt. Eine Reinigung durch Umkristallisieren war deshalb unmöglich. Ein Produkt, das durch langsames Eingießen einer Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure in eine wässerige Natriumnitritlösung gewonnen, mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator getrocknet war, zeigte die Bruttozusammensetzung ($C_{20}H_{13}NCl_2$, $^1/_2NO$, $2\,H_2O$), aus der keinerlei Schlüsse über die Konstitution zu ziehen sind. Der Körper gab schön die Liebermann'sche Reaktion. Die Oxydation lieferte nur p-Chlorbenzoe äure; die Reduktion führte regelmäßig die Schmieren.

Ein Versuch, den roten Körper mit Hilfe von Amylnitrit zu erhalten, führte zu keinem Resultat. Zwar erhielt ich eine rote Lösung, die einer durch Auflösen des fertig gebildeten Produkts in Amylalkohol erhaltenen vollkommen ähnlich sah, doch war die Isolierung des gebildeten roten Körpers unmöglich. Ich versuchte dann salpetrige Säure auf eine Lösung des Körpers zur Einwirkung zu bringen. Bei der geringen Auswahl der möglichen Lösungsmittel war dies nur dadurch möglich, daß ich Salpetrigsäuredämpfe in eine Auflösung des Körpers $C_{20}H_{13}NCl_2$ in Pyridin einleitete. Halbstündiges Einleiten der braunen Dämpfe führte zu einer tief dunkelroten, klaren Lösung, aus der sich durch Aether ein roter Körper ausfällen ließ der bei 90° einen Zersetzungspunkt aufwies. Leider erwies sich die Hoffnung als trügerisch, daß so ein einheitliches Produkt entstehen würde. Behandelt man den roten Körper mit Aceton, so geht er größtenteils mit roter Farbe in Lösung, unter Zurücklassung eines gelben Körpers, der sich um 100° höher zersetzt und in Aceton schwer löslich ist; löst man aber diesen Körper in viel Aceton und konzentriert letzteres, so kristallisiert aus der Mutterlauge wieder ein roter Körper aus, der sich nun zum Unterschied

vom obigen Produkt vom Zersetzungspunkt 90° erst oberhalb 200° zersetzte. In Pyridin geht der gelbe Körper mit roter Farbe in Lösung. Bringt man ihn in bloße Berührung mit Phenol, so beginnt er nach wenigen Augenblicken sich in einen roten Körper umzulagern. Sowohl der gelbe Körper wie auch sein Umlagerungsprodukt geben die Liebermann'sche Reaktion.

Die rote Acetonlösung, die beim Behandeln des Rohprodukts (Zers. p. 90°) erhalten worden war, schied beim Versetzen mit Aether den gelösten roten Körper fast quantitativ wieder ab. Derselbe zersetzte sich nun bei 93°. Wenige Augenblicke auf dem Wasserbade genügten, um die schöne rote Farbe desselben in eine rostbraune Mißfarbe umzuwandeln. Uebergießt man das so behandelte Produkt mit wenig Aceton, so wird dieses intensiv rot, während ein farbloser Körper zurückbleibt, der sich aus Aceton umkristallisieren läßt, dabei in strahligen Nadeln kristallisiert, bei 117° einen scharfen Schmelzpunkt zeigt, bis gegen 200° farblos und klar bleibt und erst dann anfängt, sich zu zersetzen. Auch dieser farblose Körper zeigt die Liebermann'sche Reaktion. Die Aufklärung dieser höchst verwickelten Beziehungen und Verhältnisse mußte zurückgestellt werden, da nur von einer ausgedehnten systematischen Untersuchung hier Resultate zu erwarten waren.

Die Hauptschwierigkeit, die sich bei der Untersuchung des Körpers $C_{20}H_{12}NCl_2$ stets bemerkbar gemacht hatte, war seine Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Da die Abkömmlinge des Benzalacetophenons selbst durchweg viel leichter löslich sind, wie die seines p-Chlorsubstitutionsproduktes, versuchte ich, die Reaktion auf das Ketochlorid dieses Ketons zu übertragen, in der Hoffnung, so ein der Untersuchung geeigneteres Material zu erhalten. Das Benzalacetophenonchlorid wurde durch Behandeln des Ketons mit Oxalylchlorid nach den Angaben

von Staudinger [1]) erhalten. [Anmerk.]) Die Umsetzung mit Pyridin verläuft, besonders wenn in kleinen Mengen gearbeitet wird, genau wie bei dem Chlorid des p-Dichlorbenzalacetophenons. Es läßt sich nachweisen, daß das gesamte Chlor austritt. Der entstandene Körper, der gelb gefärbt ist, und gut kristallisiert, hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N$ und ist wieder nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{12}Cl_2 + 3\ C_5H_5N \longrightarrow C_{20}H_{15}N + 2\ C_5H_5N \cdot HCl$$

entstanden. Er erfüllte auch die Erwartung, die an seine Löslichkeitsverhältnisse geknüpft waren. Leider hatten seine Löslichkeit auch eine sehr unangenehme Folge, die die Untersuchung sehr erschwerte: er ist nur mit großer Mühe von den Schmieren zu trennen, die ihn von der Darstellung her begleiten. Immerhin konnten an ihm einige weitere Eigenschaften dieser Körper festgestellt werden. Er reagiert allerdings in wenig glatter Weise Weise mit Brom, und bildet ein tief grün gefärbtes, sehr leicht dissoziierendes Pikrat. Mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid trat keine Umsetzung ein. Bessere Resultate erhielt ich, als ich die Anlagerung von Wasserstoff versuchte Mit kolloidalem Platin in Eisessig [2]) hatte ich keinen Erfolg, wohl aber bei der Verwendung von Natrium und Alkohol. Ein mutmaßliches Dihydroderivat $C_{20}H_{17}N$ ist nur schlecht charakterisiert, dagegen erhält man bei längerer Einwirkung ein gut kristallisierendes farbloses Tetrahydroderivat $C_{20}H_{19}N$. Ein damit identisches Tetrahydroderivat erhielt ich, als ich das Umsetzungsprodukt von Pyridin mit dem Ketochlorid des pp-Dichlorbenzalacetophenons, wegen seiner Schwerlöslichkeit, in Amylalkohol mit Natrium

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 42. 3966 und 3973

Anm. Seine Darstellung mit Hilfe von Phosphorpentachlorid war daran gescheitert, daß sich das gebildete Chlorid aus dem Reaktionsgemisch nicht hatte isolieren lassen. Versuche, mein Pyridinprodukt unter Verzicht auf die Isolierung des Zwischenproduktes, direkt aus dem Keton zu gewinnen, ergaben bei kleinen Mengen gute Resultate; bei größeren aber nahm die Verschmierung derart überhand, daß sich diese Methode als undurchführbar erwies.

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 45. 1472 (1012).

reduzierte. Es sind also dabei auch die aromatisch gebundenen Cl-Atome gegen Wasserstoff ersetzt worden.

Es erscheint verfrüht, sich auf Grund dieser wenigen Tatsachen von der Konstitution dieser Körper ein Bild zu machen. Möglich ist, daß vielleicht in ähnlicher Weise eine Aufspaltung des Pyridinrings erfolgt, wie er von Zincke bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol[1]) und von König bei der Einwirkung von Bromcyan[2]) festgestellt wurde.

Erhitzt man das Ketochlorid des pp - Dichlorbenzalacetophenons mit Chinolin, so bildet sich eine schmutziggrüne Lösung. Bei höherer Temperatur ist die Reaktion binnen weniger Minuten vollendet. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt läßt sich leicht aus Pyridin umkristallisieren, wobei man einen in feinen Nädelchen kristallisierenden, weißen Körper vom Schmelzpunkt bei 266° erhält. Derselbe ist stickstofffrei. Es liegt also kein Analogon zu dem bei der Behandlung mit Pyridin erhaltenen Produkte vor, wie man bei der Aehnlichkeit dieser zwei Reagenzien wohl hätte erwarten dürfen; der Reaktionsverkauf ist in den beiden Fällen jedenfalls ganz verschieden.

---

[1]) J. f. prakt. Chemie 85. 207. (1912)
[2]) J. f. prakt. Ch. 69. 105. (1904) und 83. 325 (1911)

Experimenteller Teil.

Addition von Chlor an das Chlorid des p-Chlorbenzyliden-p-Chloracetophenons.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl \longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Cl}{CCl} \cdot CH \cdot \underset{Cl}{CHCl} \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

a) Mit überschüssigem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff.

40 g Chlorid wurden in 110 ccm reinem, trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 18 ccm einer chlorhaltigen Tetrachlorkohlenstofflösung ($= \frac{1,2}{4}$ Mol. Chlor) zugegeben. 12 Stunden später, als der Chlorgeruch ziemlich verschwunden war, wurde das zweite Viertel der notwendigen Chlormenge zugegeben und die Lösung 2 Stunden der Einwirkung einer elektrischen Bogenlampe ausgesetzt unter gleichzeitiger Kühlung mit Wasser, das über die durch Glasstöpsel geschlossene Flasche rieselte. Die Temperatur betrug ca. 18°. Da nach dieser Zeit nur noch schwacher Chlorgeruch wahrnehmbar war (es hatte sich auch etwas Salzsäure gebildet) wurde das dritte Viertel Chlor zugegeben. Nach 40stündigem Stehen im diffusen Tageslicht war der Chlorgeruch wieder verschwunden. Nun wurde das letzte Viertel Chlor hinzugegeben. (Im ganzen 1,2 Moleküle, also ein geringer Ueberschuß). Nachdem die Flasche weitere 5 Stunden unter Kühlung vor der elektrischen Lampe gestanden hatte, gab ein mit der Lösung benetzter Glasstab nicht mehr die für das Ausgangsmaterial charakteristische rote Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure; das Chlorid war also vollständig verändert. Am folgenden Tage wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Zu diesem Zwecke wurde der Tetrachlorkohlenstoff im Vacuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte zu einer festen Masse die zur Entfernung eines öligen Bestandteiles mit Petrol-

äther (Sdp. 20—40°) angerieben, kurze Zeit mit Kältemischung gekühlt, abfiltriert und mit gekühltem Petroläther gewaschen wurde. Ausbeute: 25 g vom Schmelzpunkt 92—93°. Die Petrolätherlauge wurde im Vacuum abgesaugt unter Steigerung der Badtemperatur bis 60°. Als Rückstand blieb ein gelbes Oel in einer Menge von 24,7 g. Es war schwacher Phosgengeruch wahrnehmbar. Dieses Oel wurde mit Petroläther (Sdp. 40—60°) bei ca. 40° gelöst, worin es äußerst leicht in Lösung ging. Daraus kristallisierten Nädelchen vom Schmelzpunkt 93° nur mehr in sehr geringer Menge aus. Das Oel wurde nicht weiter untersucht. Die obigen 25 g kristallisiertes Chlorid wurden wiederholt der fraktionierten Kristallisation mit Methylalkohol unterworfen, wobei 2 weiße Körper erhalten wurden, wovon der eine bei 99½ schmolz und der andere sich bei 166° zersetzte. Die Trennung war äußerst umständlich, führte nur sehr unvollkommen zum Ziele, und verursachte große Substanzverluste. Andere Lösungsmittel ergaben kein besseres Resultat. Zur Halogenanalyse wurde die Substanz mit Kalk im Rohr geglüht. Der Ueberschuß des Chlors bei der Analyse dürfte wohl auf geringe Substitution zurückzuführen sein. Aehnliche Erfahrungen hat bereits Krier gemacht.

Die untersuchten Körper sind im allgemeinen schwer verbrennlich; ich verbrannte deshalb meine sämtlichen Substanzen, statt mit Kupferoxyd allein, in einem Rohr mit gemischter Füllung von Kupferoxyd und Bleichromat und kam dabei zu leidlich brauchbaren Resultaten.

Niedrigschmelzender Körper. (Schmp. 99½°).

I. 0,1926 g — 0,3142 g CO_2 u. 0,0476 g H_2O
II. 0,2341 „ — 0,5070 „ AgCl
III. 0,1810 „ — 0,3913 „ „

Ber. f. $C_{15}H_{10}Cl_6$		Gefunden	
	I	II	III
C 44,66%	44,49%	—	—
H 2,48%	2,76%	—	—
Cl 52,86%	—	53,55%	53,45%

Hochschmelzender Körper (Zersetzung 166°).

I. 0,1149 g — 0,1712 g CO_2 u. 0,0226 g C_2O
II. 0,3065 „ — 0,4559 „ „ u. 0,0580 „ „
III. 0,1650 „ — 0,3845 „ AgCl.
IV. 0,1650 „ — 0,3855 „ „

Ber. f. $C_{15}H_9Cl_7$:		C 41,14%	H 2,06%	Cl 56,80%
Gefunden:	I.	40,63%	2,20%	—
	II.	40,57%	2,12%	—
	III.	—	—	57,62%
	IV.	—	—	57,77%

Dieser hochschmelzende Körper wurde nicht weiter untersucht.

b) Mit der theoretisch notwendigen Menge Chlor.

20 g Chlorid wurden in ca. 100 ccm reinem, trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 34 ccm (= 1 Mol. Chlor) einer Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösung versetzt. Die mit einem Glasstöpsel verschlossene Flasche wurde unter Kühlung ca. 15 Stunden, den Strahlen der elektrischen Lampe ausgesetzt. Die Farbreaktion des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure war schwach, aber noch deutlich wahrnehmbar. Die Lösung wurde dann im Vacuum eingedampft und das rückständige Oel mit Methylalkohol angerieben, wobei sich das Chloradditionsprodukt sofort abschied. Es wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol ergab sich eine Ausbeute von 15 g eines reinen, weißen Produkts vom Schmelzpunkt 99 $^1/_2$°. Hochschmelzender Körper war keiner zu bemerken.

c) Mit Sulfurylchlorid.

60 g Chlorid wurden mit 40 ccm Sulfurylchlorid[1]) und 4—5 g Kampher (5—10% der angewandten SO_2Cl_2menge) unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler 4—6 Stunden (bei kleineren Mengen genügt, kürzeres Erwärmen) auf 70° erwärmt bis die Farbreaktion des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure ver-

[1]) Ueber Chloranlagerung mit Sulfurylchlorid s. Ber. d. D. Ges. 43.2940 und D. R. P. 251100 der „B. A. S. F."

schwunden war. Das Chlorid geht beim Erwärmen leicht in Lösung; diese nimmt bald einen rötlichen Farbton an, der schließlich in Grün übergeht. Die Zugabe von Kampher bewirkt eine große Beschleunigung der Chlorierung. Nach beendeter Reaktion erstarrt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen; die Kristallisation läßt sich durch Kühlen und Reiben mit einem Glasstab derart beschleunigen, daß der Rückstand manchmal nach wenigen Minuten fest wird. Er wurde dann mit etwas Petroläther (Sdp. 40—60°) angerieben, abfiltriert und auf Ton getrocknet. Aus Methylalkohol umkristallisiert ergab er ein vollkommen reines Produkt vom scharfen Schmelzpunkt 99 $^1/_2{}^0$ in einer Ausbeute von 60% der Theorie. Der so gewonnene Körper stellt ein weißes Pulver mit einem Stich ins Grüne dar.

I. 0,2461 g — 0,5253 g AgCl
II. 0,1562 „ — 0,3348 „ „

Ber. f. $C_{15}H_{10}Cl_6$		Gefunden	
		I	II
Cl	52,86%	52,78%	53,00%

Addition von Chlor an das p-Chlorbenzyliden-p-Chloracetophenon.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl \longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Cl}{CH} \cdot \underset{Cl}{CH} \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

10 g trockenes Keton wurden in ca. 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter geringem Anwärmen gelöst. Nach dem Erkalten, wobei das Keton größtenteils wieder ausfiel wurden 20 ccm (= d. theor. notw. Menge von 2,8 g Cl) einer Chlor-Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugegeben. Nach 24stündigem Stehen hatte sich ein weißer kristallinischer Niederschlag abgesetzt, dessen ganzes Aussehen von dem ursprünglichen Keton verschieden war, und der auch die gelbe Farbreaktion[1]) des Ketons mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr gab. Ausbeute: 7,6 g.

[1]) A. Ackermann, Ber. d. D. Chem. Ges. 42. 1812.

Die Lauge wurde nicht weiter untersucht. Das Chlorid aus Essigester oder Benzol umkristallisiert, hat einen Schmelzpunkt bei 138°.

I. 0,2587 g — 0,4893 g CO_2 u. 0,0718 g H_2O
II. 0,2616 „ — 0,4297 „ AgCl

Ber. f. $C_{15}H_{10}Cl_4O$		Gefunden I	II
C	51,72%	51,60%	—
H	2,88%	3,10%	—
Cl	40,80%	—	40,61%

Reduktion des 1,3 Di-p-Chlorphenyl-1,2,3,3 Tetrachlorpropans zum 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Propylen.

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH\cdot CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl$$
$$\qquad\qquad\quad Cl \quad Cl$$
$$\longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH : CH\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

10 g Chloradditionsprodukt wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst. 50 g feine Aluminiumspähne, die zur Aktivierung der einstündigen Einwirkung einer gesättigten ätherischen Sublimatlösung ausgesetzt worden waren, wurden zweimal mit Aether gut abgespült und möglichst gleichzeitig zusammen mit 250 ccm 2 ½ % Natriummethylat zur methylalkoholischen Lösung zugegeben. Wird die Reaktion nicht in wenigen Sekunden lebhaft, so muß das Gemisch auf dem Wasserbade etwas erwärmt werden, so daß eine heftige Wasserstoffentwicklung einsetzt. Alsbald gibt ein in das Reaktionsgefäß eingetauchter Glasstab mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne blaurote Farbreaktion, die dem Acetylenkörper [1]), der hier als Zwischenprodukt auftritt, eigentümlich ist. Nach mindestens 15—20' fortgesetzter Einwirkung filtriert man vom Aluminium in einer größeren Nutsche an der Pumpe ab, spült mit etwas Methylalkohol und Aether nach, gibt das Filtrat in Wasser, säuert, wenn dasselbe durch kolloidales

[1]) Krier: Ann. d. Chemie 374. 150

Aluminium getrübt sein sollte, mit verdünnter Schwefelsäure an und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert; der Rückstand mit Methylalkohol angerieben und gekühlt, erstarrt binnen kurzer Zeit; man erhält eine Ausbeute von 35 % der Theorie an einem durch Verunreinigung gelben Körper vom Schmelzpunkt 65—68°, der sich als Aethylenkörper erweisen sollte. Zur Reinigung wurde der Körper einmal aus Petroläther (Sdp. 40—60°) und einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Derselbe bildete dann farblose, dünne, breite und relativ lange Prismen, die teilweise in strahlenförmigen Aggregaten angeordnet waren. Nach dem Trocknen zeigte er bei 68° ganz schwaches Sintern und schmolz bei 69 1/2° scharf, klar und farblos. Der Körper zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Farbreaktion. Die Bayer'sche Permanganatprobe auf ungesättigte Verbindungen ergab nach wenigen Augenblicken Entfärbung. Auch Chromlösung wird sofort reduziert. Die Analyse ergab einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt als der Theorie entspricht, was durch die Schwerverbrennlichkeit dieses Körpers bedingt sein dürfte.

I. 0,2163 g — 0,5372 g CO_2 u. 0,0926 g H_2O
II. 0,1844 „ — 0,4583 „ „ „ 0,0810 „ „
III. 0,2188 „ — 0,2377 AgCl.

Ber. f. $C_{15}H_{12}Cl_2$		Gefunden	
	I	II	III
C 68,46 %	67,73 %	67,78 %	—
H 4,57 %	4,79 %	4,91 %	—
Cl 26,97 %	—	—	26,86 %

Verhalten gegen Brom.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH \,.\, CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl \longrightarrow Cl\,C_6H_4 \cdot \underset{Br}{CH} \cdot \underset{Br}{CH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

0,5 g des Aethylenkörpers wurden in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und im Verlaufe einer

Stunde mit 11 ccm einer Brom-Schwefelkohlenstofflösung (3,2 g Brom in 100 ccm) versetzt, entsprechend einem kleinen Ueberschusse an Brom. Die Bromlösung wurde portionsweise zugegeben, jedesmal sobald die braune Farbe wieder verschwunden war. Die Bromierung geschah bei hellem Tageslicht und leichter Bewölkung; das Reaktionsprodukt blieb nach Beendigung der Operation noch 36 Stunden im diffusen Tageslicht stehen. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff im Vacuum abdestilliert, wobei ein fester Rückstand in einer Menge von 0,64 g = 78 % der Theorie zurückblieb. Als geeignete Lösungsmittel erwiesen sich Petroläther, Alkohol, Essigester. Aus letzterem zweimal umkristallisiert, bildet das Bromid einen rein weißen Körper vom Schmelzpunkt 139 ½°. Eine Zersetzung findet erst über 170° statt.

0,1600 g — 0,2500 g (AgCl + AgBr)

Ber. f. $C_{15}H_{12}Cl_2Br_2$	Gefunden
(Cl + Br) 54,57 %	54,44 %

Reduktion des Dibromadditionsproduktes.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Br}{CH} \cdot \underset{Br}{CH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl \longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

0,2 g Dibromid wurden in 12 ccm Methylalkohol gelöst, und mit 2 g Zinkstaub 2 ½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann noch mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde vom Zinkstaub abfiltriert und letzterer gut mit Aether gewaschen. Der Aether wurde zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert. Zu seiner vollständigen Entfernung wurde das Kölbchen bei 50° einige Zeit evakuiert. Nach mehrstündigem Stehen in Kältemischung war der Rückstand fest geworden. Er bestand in der Hauptsache aus strahlenförmig angeordneten Nadeln. Aus Methylalkohol umkristallisiert, sinterten sie bei 58° und schmolzen bei 59°. Die Mischprobe mit

meinem Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 69 1/2, von dem ich bei der Bromaddition ausgegangen war, ergab eine Depression von mehr als 10°; hingegen erwies sich der Körper als identisch mit einem von Herrn Lembercier[1]) auf andere Weise erhaltenen Isomeren meines Kohlenwasserstoffs.

Reduktion des 1,3 Di-p-Chlorphenyl-1,2,3,3-Tetrachlorpropans zum 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Allylen.

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CH\cdot CCl\cdot C_6H_4\cdot Cl \longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot C \vdots C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

5 Portionen Chloradditionsprodukt à 2 g wurden in je 40 ccm Methylalkohol gelöst. Man läßt etwas abkühlen und gibt dann zu den einzelnen Portionen je 10 g Aluminiumamalgam[2]) und möglichst gleichzeitig je 50 ccm 2,5 % Natriummethylat. Es tritt heftige Reaktion ein. Nach 5—6 Min. filtriert man in einer Nutsche an der Pumpe ab, wäscht mit Methylalkohol nach, gibt die vereinigten Filtrate der verschiedenen Portionen in Wasser, säuert bei Braunfärbung mit verdünnter Schwefelsäure an und ätherт aus. Nach dem Trocknen wird der Aether im Vacuum abdestilliert und der Rückstand mit etwas niedrigsiedendem Petroläther versetzt, worauf meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur eine deutliche Kristallisation in dünnen, glänzenden Blättchen einsetzt. Die Ausscheidung läßt sich durch Kühlen und Reiben der Glaswand mit einem Glasstab rasch vermehren. Die Ausbeute beträgt fast 30 % der Theorie. Das Rohprodukt wird wiederholt aus Methylalkohol umkristallisiert und bildet dann ein grünlich weißes Pulver vom Schmelzpunkt 79 1/2°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine schöne blaurote Farbreaktion. Die

[1]) Privatmitt. s. dessen demnächst erscheinende Dissertation.

[2]) Ueber die Aktivierung s. oben und der theor. Teil

Mischprobe mit dem Aethylenkörper von 69 ½° ergab eine Schmelzpunktsdepression von mehreren Graden.

I. 0,2245 g — 0,5668 g CO_2 u. 0,0782 g H_2O
II. 0,1685 „ — 0,1854 „ AgCl

Ber. f. $C_{15}H_{10}Cl_2$	Gefunden	
C 68,96 %	68,85 %	—
H 3,83 %	3,90 %	—
Cl 27,20 %	—	27,05 %

Reduktion des 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Allylens zum 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Propylen.

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot C : C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot Cl \longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot CH : CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

10 g feine Aluminiumspähne wurden mit gesättigter wässer.ger Queckſilberchloridlösung übergossen. Nachdem diese 2 Minuten unter Umschütteln eingewirkt hatte, wurden die Spähne mit Wasser und zweimal mit Methylalkohol gut gewaschen und zu einer Lösung von 0,55 g Acetylenkörper in 50 ccm Methylalkohol gegeben, worauf noch möglichst schnell 100 ccm 2 ½ % Natriummethylatlösung zugegossen wurden. Die heftige Reaktion wurde zeitweilig noch durch Anwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach 20 Minuten war die blaurote Farbreaktion des Acetylenkörpers mit konzentrierter Schwefelsäure immer noch nachweisbar. Trotzdem wurde die Lösung vom Aluminium abfiltriert, in Wasser gegeben und ausgeäthert; der Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende grünliche Oel schied beim Rühren mit dem Glasstab sofort nadelförmige Kristalle ab, die zu größeren Aggregaten zusammentraten. Nach einigen Minuten war die ganze Masse erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton und einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol blieben 0,3 g eines weißen Körpers, der bei 69° schmolz und sich durch Mischprobe als identisch mit meinem durch Reduktion direkt erhaltenen Kohlenwasserstoff (Schmp. 69 ½°) erwies, während er mit dem Ausgangsmaterial eine größere Depression gab.

Versuch, an das 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Allylen Brom anzulagern

0,5 g Kohlenwasserstoff wurden in 20 ccm reinem, trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und langsam mit 10 ccm einer 3,2 % Bromlösung in Schwefelkohlenstoff (= 1 Mol. Br.) versetzt. Die Bromfarbe verschwand bis dahin immer ziemlich schnell, blieb nun aber bei weiterer Bromzugabe bestehen. Die Farbreaktion des Acetylenkörpers mit konzentrierter Schwefelsäure war verschwunden; andererseits war auch keine Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten gewesen. Der Schwefelkohlenstoff wurde an der Pumpe entfernt, wobei ein farbloses Oel zurückblieb, aus dem sich jedoch etwas Festes nicht isolieren ließ. Der Rückstand wurde deshalb mit Petroläther überschichtet und über Nacht ins Freie gestellt. Den anderen Morgen waren wohl einige weiße, kristallinische Pünktchen zu bemerken, die aber in zu geringer Menge vorhanden waren, um irgendwie bestimmbar zu sein.

Versuche zur Gewinnung von Zwischenprodukten bei obiger Reduktion.

Überführung des
1, 3 Di-p- Chlorphenyl - 1, 2, 3, 3 Tetrachlorpropans
in
1, 3 Di-p-Chlorphenyl- 1, 2, 3, Trichlorpropylen
und den zugehörigen Methyläther.

a) $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH \cdot CCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$

$\longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot \overset{Cl}{\underset{}{C}} : \overset{Cl}{\underset{}{C}} \cdot C_6H_4 \cdot Cl$

b) $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot \overset{Cl}{\underset{}{CH}} \cdot \overset{Cl}{\underset{}{C}} \cdot C_6H_4 \cdot Cl$

$\longrightarrow (Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot \overset{Cl}{\underset{}{C}} : \overset{Cl}{\underset{}{C}} \cdot C_6H_4 \cdot Cl)$

$\longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot \overset{Cl}{\underset{OCH_3}{C}} : \overset{Cl}{\underset{}{C}} \cdot C_6H_4 \cdot Cl$

10 g Chloradditionsprodukt wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst und 23 ccm $2^1/_2$% Natriummethylat (1 Mol) bei gewöhnlicher Temperatur hinzugegeben. Da ein Teil des Ausgangsmaterials wieder ausgefallen war, wurde kurz bis zur Lösung erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei langsam ein weißer Körper ausfiel. Nach ca. 3 Stunden wurde noch einige Zeit in Kältemischung gekühlt und dann abfiltriert. Es blieb ein weißes Pulver zurück in einer Menge von 3, 5 g = 38% der Theorie, das aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkristallisiert einen scharfen Schmelzpunkt bei $112^1/_2$° zeigte.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich, zeigt also keine Färbung. Bei sehr gelinder Erwärmung färben sich die einzelnen Flocken purpurrot und die Lösung wird schwach rosa.

I. 0,1398 g — 0,2528 g CO_2 und 0,0328 g H_2O
II. 0,1555 g — 0,3073 g AgCl.

Ber. f. $C_{15}H_9Cl$		Gefunden	
		I	II
C	49,11%	49,31%	—
H	2,45%	2,62%	—
Cl	48,44%	—	48,86%

Die methylalkoholische Mutterlauge schied beim Konzentrieren Chlornatrium aus. Es wurde von letzterem abfiltriert, das Filtrat in Wasser gegeben und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Aethers wurde dieser abdestilliert, wobei eine halb feste, rötliche Masse zurückblieb. Trotz vielfacher Versuche ist es mir nicht gelungen, aus diesen öligen Rückständen irgend etwas Brauchbares zu gewinnen. Dagegen wurde ein zweiter Körper erhalten, als die alkoholischen Mutterlaugen aus 5 Versuchen à 10 g Chloradditionsprodukt vereinigt wurden und bei Zimmertemperatur stehen blieben. In den folgenden 8 Tagen kristallisierte langsam ein feiner, weißer Körper in kleinen Prismen aus. Die Menge betrug 1,3 Gramm. Der Schmelzpunkt war von vornherein ziemlich scharf bei 110—111° mit kurzem vorherigem Sintern, was au

einen relativ hohen Reinheitsgrad schließen ließ. Der Körper erwies sich als nicht identisch mit dem zunächst auskristallisierten Produkt. Die Mischprobe ergab eine Schmelzpunktsdepression von 20°.

Kaliumpermanganatlösung wurde von dem Körper nicht entfärbt. Oxydationsversuche ergaben infolgedessen ein negatives Resultat.

In den folgenden 14 Tagen schied sich aus dem Filtrat derselbe Körper weiter ab in einer Menge von 2,4 g. Derselbe zeigt mit konzentrierter Schwefelsäre keine Farbreaktion. Bei weiterem Stehen schied sich nichts mehr aus. Nach längerer Zeit, wie ob n angegeben, aufgearbeitet, ergab die Lösung wieder das ölige Produkt, aus dem sich nichts weiter gewinnen ließ. Zur Analyse wurden die 3,7 g aus 35 ccm Aethylalkohol umkristallisiert: feine, weiße Kristalle, die einen scharfen Schmelzpunkt von 111 1/2 ° aufwiesen.

I. 0,1924 g — 0,3630 g CO_2 und 0,0575 g H_2O
II. 0,1894 „ — 0,3626 „ „ „ 0,0585 „ „
III. 0,2255 „ — 0,3644 „ AgCl.

Ber. f. $C_{15}H_{12}Cl_4O$		Gefunden		
		I	II	III
C	51,98 %	51,15 %	52,21 %	—
H	3,39 %	3,34 %	3,45 %	—
Cl	40,11 %	—	—	39,96 %
O	4,52%	—	—	—

Ueberführung des 1,3 Di-p-Chlorphenyl-1,2,3, Trichlorpropylens in 1,3 Di-p-Chlorphenyl 1,2 Dichlor-3 Methoxypropylen.

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot \underset{Cl}{C} : \underset{Cl}{C}\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

$$\longrightarrow \quad Cl\cdot C_6H_4\cdot \underset{Cl}{C} : \underset{Cl}{C}\cdot \underset{H}{\overset{OCH_3}{C}}\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

0,750 g des Trichlorpropylens wurden mit ca. 50 ccm Methylalkohol übergossen und 1 ½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann in der Kälte mit Wasser gefüllt und ausgeäthert. Nach Entfernung des getrockneten Aethers blieb ein etwas rötlicher, fester Rückstand in einer Menge von 0,5 g, also fast 70 % des Ausgangsmaterials. Nach dem Umkristallisieren aus Aethylalkohol zeigte der Körper den scharfen Schmelzpunkt des Methoxykörpers: 111 ½°. Die Mischprobe ergab Identität.

Reduktion des 1,3 Di-p-Chlorphenyl 1,2,3 Trichlorpropylens zum 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Allylen.

$$Cl\cdot C_6H_4\cdot \underset{Cl}{C} : C\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot Cl \longrightarrow Cl\cdot C_6H_4\cdot C \vdots C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot Cl$$

0,5 g des Propylenderivates wurden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und mit 5 g Aluminium, das wie früher mit ätherischer Sublimatlösung aktiviert war versetzt; in der nächsten halben Stunde wurden nach und nach 30 ccm wassergesättigter Aether zugefügt. Da die Wasserstoffentwicklung sehr gering war, wurde dann von Zeit zu Zeit Wasser eingetropft. Die ätherische Lösung zeigte anfangs mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaßrote Färbung, später die schön blaurote des Acetylenkörpers. Nach drei Stunden wurden noch einmal 5 g aktiviertes Aluminium zugegeben und die ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung ruhig geduldet. Nach 24stündigem Stehen wurde der Aether abfiltriert, mit etwas wässeriger Salzsäure, dann wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Substanz wurde einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Sie bildete farblose Kristalldrusen, die mit etwas Alkohol gewaschen, auf Ton gebracht und getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug ca. 0,05 g, ausreichend

zu einem Schmelzpunkt und einer Mischprobe mit dem Acetylenkörper, die keine Depression ergab, während eine Mischprobe mit dem Aethylenkörper (Schmp. 69 $^1/_2{}^0$) mehr als 10^0 tiefer schmolz. Mit konz. Schwefelsäure zeigte der Körper die rein blaurote Färbung des Acetylenkörpers, sodaß kein Zweifel bestehen konnte, daß letzterer wirklich vorlag.

Reduktion des 1,3-Di-p-Chlorphenyl-1,2,3-Trichlorpropylens zum 1,3 Di-p-Chlorphenyl-Propylen.

a) In ätherischer Lösung.

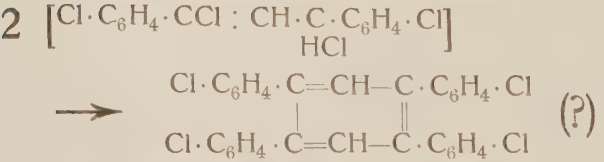
$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{Cl}{C} : \underset{Cl}{C} \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot Cl \longrightarrow Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$$

0,750 g des Chlorpropylenkörpers wurden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und mit 5 g Aluminiumspähnen, die durch zweistündiges Stehen unter ätherischer Quecksilberchloridlösung aktiviert und dann mit Aether mehrmals gut abgespült worden waren, versetzt. In der nächsten halben Stunde wurden ca. 30 ccm wassergesättigter Aether in kleinen Portionen und schließlich tropfenweise zugegeben. Die Lösung gab mit konz. H_2SO_4 wieder schön die Farbreaktion des Acetylenkörpers. Nach einigen Stunden wurde nochmals aktiviertes Aluminium hinzugegeben und dann stehen gelassen. Nach mehreren Tagen wurde die ätherische Lösung aufgearbeitet. Zu diesem Zwecke wurde vom Aluminium abfiltriert, der Aether wieder mit Säure und Wasser gut gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Petroläther (60—75) übergossen und in Kältemischung gestellt, wobei in kurzer Zeit ein gelblicher Körper in einer Menge von 0,05 g auskristallisierte, der sich auf Grund seines Schmelzpunktes (69^0), seiner Mischprobe mit dem Kohlenwasserstoff, die keine Depression ergab, sowie seiner Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure unzweifelhaft als identisch erwies.

b) In methylalkoholischer Lösung.

0,450 g Chlorpropylenkörper wurden in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit 10 g Aluminium versetzt, das ca. 2 Minuten mit wässeriger Quecksilberchloridlösung behandelt und dann gewaschen worden war. Fast gleichzeitig wurden noch 100 ccm 2 1/2 % Natriummethylat dazugegeben und dann 4 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung zeigte die Schwefelsäurereaktion des Acetylenkörpers nur schwach. Sie wurde dann sofort vom Aluminium abfiltriert, mit Wasser ausgefüllt und ausgeäthert. Der Aether wurde nach dem Waschen und Trocknen abdestilliert. Es blieb ein grünliches Oel zurück, aus dem sich nach wenigen Sekunden durch Reiben befördert, ein weißer Körper auszuscheiden begann. Der Rückstand wurde mit etwas niedrigsiedendem Petroläther übergossen und einige Zeit in Kältemischung gestellt, dann auf Ton gebracht und getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,1 g. Der Körper war in konz. Schwefelsäure unlöslich. Er wurde zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 69°. Die Mischprobe ergab keine Depression, so daß an der Identität kein Zweifel bestehen konnte.

Behandlung des pp-Dichlor-Benzal-Acetophenon-Ketochlorids mit methylalkoholischem Kali.



3 g Ketochlorid wurden in 30 ccm reinem, trockenem Aceton gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden langsam unter Umschütteln 5 ccm ca. 34 % methylalkoholisches Kali (dreifacher Ueberschuß) hinzugegeben. Es trat sofort Braunfärbung auf, die nach und nach in Orange überging. Dabei ist eine gut wahrnehmbare Er-

wärmung zu beobachten und es scheidet sich langsam ein schwach grünlich gefärbter Körper in feinen Nadeln aus. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion des Ausgangsmaterials mit konzentrierter Schwefelsäure verschwunden. Das Reaktionsgemisch wurde dann gekühlt und von dem Abgeschiedenen abfiltriert. Das Filtrat wurde in viel Wasser gegeben und der ausfallende Körper in Aether aufgenommen. Der Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade stark konzentriert; aus dem Aetherrückstand, der nach Mesityloxyd roch, kristallisierte der zuerst abgeschiedene Körper noch in geringer Menge aus. Die vereinigten Produkte werden mit kaltem Aceton gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 % vom Ausgangsmaterial. Der Schmelzpunkt lag bei 242°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab der Körper eine ganz schwache Violettfärbung, die beim Anwärmen verschwindet. Gegen Brom war er indifferent. Trotz tagelangen Stehens erfolgte keine Entfärbung der noch schwachbraunen Lösung. Auch gegen Permanganat war er beständig. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol fast unlöslich, ließ sich aber aus sehr viel Benzol und Aethylenbromid umkristallisieren. Infolge der Schwerlöslichkeit des Körpers führten Versuche, sein Molekulargewicht zu bestimmen, nicht zum Ziele. Zur Analyse wurde der Körper aus Benzol umkristallisiert, mit Aether gewaschen und im Vacuum bei 100° getrocknet. Die Kohlenstoffbestimmungen fielen im Rohr mit gemischter Kupferoxyd-Bleichromatmischung [1]) durchweg etwas zu hoch aus. Eine Bestimmung nach Dennstedt gab einen etwas zu niedrigen Wert.

I. 0,2350 g -- 0,6015 g CO_2 u. 0,0732 g H_2O
II. 0,2040 g — 0,5223 g „ u. 0,0628 g „
III. 0,1316 g — 0,3311 g „ u. 0,0402 g „
u. 0,0355 Cl (Dennstedt).
IV. 0,1912 g — 0,2085 g AgCl
V. 0,1457 g — 0,1610 g „

[1]) Vergl. S. 21

Ber. f. $C_{30}H_{18}Cl_4$:	Cl 69,23 %	H 3,46 %	C 27,31 %
Gefunden:	I.	69,81 „	3,48 „	—
	II.	69,69 „	3,44 „	—
	III.	68,62 „	3,42 „	26,98 „
	IV.	—	—	26,96 „
	V.	—	—	27,32 „

Einwirkung von Chinolin auf das Ketochlorid des pp-Dichlor-Benzalacetophenons.

5 g Chlorid wurden mit 10 ccm Chinolin, das über Kali getrocknet und über Eisenfeilspähnen destilliert war, erhitzt. Das Chlorid ging schnell in Lösung; diese nahm eine schmutziggrüne Farbe an. Das Chinolin geriet zuletzt ins Kochen. 5 Minuten nach Beginn war die Farbreaktion des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure bereits verschwunden. Das weitere Erhitzen wurde deshalb eingestellt; beim Abkühlen kristallisierte ein brauner Körper aus. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Essigester gewaschen. Er bestand zum größten Teil aus salzsaurem Chinolin. Der in Wasser unlösliche Teil (ca. 1 g) wurde aus Pyridin umkristallisiert. Es schied sich ein farbloser Körper in feinen, samtweichen Nädelchen ab, die bei 266° schmolzen. Sie waren stickstoffrei. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Pyridin auf das Ketochlorid des Benzalacetophenons.

$$C_{15}H_{12}Cl_2 + 3\ C_5H_5N \longrightarrow C_{20}H_{15}N + 2\ C_5H_5N \cdot HCl$$

20 g Chlorid [1]) wurden mit 25 ccm trockenem Pyridin (ber. 1 ccm Pyr. pro 1 g Chl.) versetzt und am Rückflußkühler eine Stunde gekocht. Die Chloridreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure war verschwun-

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 42. 3975.

den. Die schwarze Lösung wurde mit 25 ccm Pyridin verdünnt und nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Letztere wurde mehrmals ausgeäthert, dabei blieb die Schmiere größtenteils als in Aether unlöslich neben einem braunschwarzen festen Körper zurück, während der neue Körper quantitativ in den Aether ging, in dem er im Gegensatz zum Analogon aus pp-Dichlor-Benzalacetophenon leichtlöslich ist. Der Aether wurde mit Natriumbicarbonat und Wasser behandelt und nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand der immer noch sehr verschmiert war, wurde dann leicht zum Erstarren gebracht. Zur Entfernung der Schmiere wurde er in konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, was durch leichtes Anwärmen auf ca. 50° unterstützt wurde, und nach dem Abkühlen langsam in viel Wasser eingegossen, wobei der neue Körper feinverteilt ausfiel. Nach dem Erkalten wurde das Wasser ausgeäthert und der Aether dann in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. Wiederholt war die Verschmierung derart, daß es unmöglich war, auf obigem Wege zu befriedigenden Ausbeuten zu gelangen, dann wurde folgendermaßen verfahren: das mit Pyridin versetzte Reaktionsgemisch wurde ebenfalls in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, doch nun mit Essigester gut ausgeschüttelt und letzterer mit Natriumbicarbonat und Wasser behandelt, getrocknet und abdestilliert. Da die Schmiere in Essigester löslich ist, war der Rückstand natürlich sehr verschmiert. Er wurde dann mit konzentrierter Schwefelsäure, wie oben angegeben, behandelt; wenn es notwendig war, wurde diese Reinigung ein zweitesmal wiederholt. Ich gelangte auf diesem Wege gewöhnlich zu 60 % des Ausgangsmaterials an Rohprodukt und zu 40 % an Reinmaterial. Der Ausfall an Substanz war in der Schmiere enthalten, resp. in dem braunschwarzen ätherunlöslichen Teil, allem Anscheine nach hochpolymerisierte Kondensationsprodukte die nicht weiter untersucht wurden. Zur vollständigen Reinigung wurde der Körper noch ein oder zweimal aus

Aethylalkohol umkristallisiert. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leichtlöslich. Vollständig rein ist der Körper von gelblicher Farbe, kristallisiert in feinen Nädelchen und schmilzt scharf bei 117 1/2°.

0,1372 g — 0,4493 g CO_2 u. 0,0707 g H_2O
0,1995 „ — 9,2 ccm N bei 17°, 762 mm Druck, über 25% Kalilauge.

Ber. f. $C_{20}H_{15}N$:	C 89,23%	H 5,57%	N 5,20%
Gefunden:	89,31 „	5,76 „	5,36 „

Direkte Ueberführung des Benzalacetophenons in das Pyridinderivat.

2 g Benzalacetophenon [1]) wurden mit 6 g Phosphorpentachlorid (d. 3fachen d. theor. notw. Menge) ca. 2 1/2 Stunden in Benzollösung auf dem Wasserbad am Steigrohr unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Die Lösung blieb gelb und schön hell. Sie zeigte am Schluß mit konzentrierter Schwefelsäure stark die schöne, blaustichig rote Farbreaktion, die für dieses Ketochlorid charakteristisch ist.

Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und zweimal mit Petroläther (Sdp. 40—60°) ausgeschüttelt Die Lösung wurde mit Eiswasser, Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Eiswasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann in Gegenwart des letzteren mit trockener Salzsäure gesättigt, um etwaiges Carbinol wieder in Chlorid zurückzuverwandeln. Die Salzsäure wurde schließlich durch Evakuieren an der Pumpe entfernt, dann vom Chlorcalcium abfiltriert und der Petroläther abdestilliert. Ein gelbes Oel blieb zurück. Es zeigte stark die Chloridreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, war aber trotz starkem Kühlen, Reiben, Impfen etc. nicht zum Kristallisieren zu bringen. Nach zweitägigem Stehen, unter Feuchtigkeitsausschluß natürlich, war es noch unverändert. Es wurde nun mit 8 ccm Pyridin versetzt und am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß 1/2 Stunde

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 29. 1492

schwach gekocht. Die Chloridreaktion war dann verschwunden und das ganze braunschwarz geworden. Beim Abkühlen erstarrte der ganze Inhalt zu einer halbfesten Masse. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und dann mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Letztere wurde in Wasser gegeben und ausgeäthert. Der Aether wurde in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet. Es blieb dabei ein schwarzbrauner öliger Rückstand, der beim Abkühlen und Kratzen schnell erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ca. 0,8 g. Bei der Verarbeitung größerer Mengen ist diese direkte Darstellungsmethode, also ohne Isolierung des Ketochlorids, wegen zu starker Verschmierung unverwendbar.

Verhalten des Körpers $C_{20}H_{15}N$ gegen

1) Kaliumbichromat.

1 g wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und wieder gekühlt. Andererseits wurden 3 g Kaliumbichromat in soviel Wasser gelöst, daß in der Kälte nichts ausfiel. Zur gekühlten Kaliumbichromatlösung wurde die Schwefelsäurelösung des Pyridinkörpers langsam und vorsichtig zugegeben. Da die Lösung noch gelb war, wurde sie durch Versetzen mit schwefliger Säure reduziert. Die klare, grüne Lösung trübte sich beim Abkühlen infolge Abscheidung eines organischen Körpers. Derselbe wurde ausgeäthert, der Aether gewaschen, getrocknet und abdestilliert, wobei weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 122° zurückblieben, die sich durch Mischprobe als identisch mit Benzoesäure erwiesen. Ein anderes Oxydationsprodukt ließ sich nicht fassen.

2) Kaliumpermanganat.

2 g wurden in 40 ccm reinem Aceton gelöst und mit 6 g $KMnO_4$, gelöst in 500 ccm reinem Aceton, zusammengegeben. Nach zweitägigem Stehen war fast

vollständige Entfärbung eingetreten. Das Aceton wurde vom Braunstein abfiltriert und abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen kristallinisch. Er wurde auf Ton von etwas Schmiere befreit und dann in Aether aufgenommen. Da keine klare Lösung eintrat, wurde der Aether mit Wasser durchgeschüttelt, wobei er klar wurde. Dann wurde er noch viermal mit Natriumbicarbonatlösung behandelt. Der Aether hinterließ beim Abdampfen keinen Rückstand. Der abfiltrierte Braunstein wurde wiederholt im Schälchen mit Wasser behandelt und ausgezogen, schließlich gut abfiltriert. Das Filtrat wurde mit den wässerigen resp. den Natriumbicarbonatauszügen vereinigt. Eine Prüfung auf Oxalsäure mit Calciumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat ergab ein negatives Resultat.

Die vereinigten Auszüge wurden mit Schwefelsäure stark angesäuert, mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert; der Aether hinterließ einen Rückstand von 0,5—0,6 g, der aus Wasser umkristallisiert sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als reine Benzoesäure erwies. Der saure wässerige Auszug wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Aethers hinterblieb jedoch kein nennenswerter Rückstand.

Reduktion mit Natrium und Alkohol

a) zum Dihydroprodukt.

$$C_{20}H_{15}N \longrightarrow C_{20}H_{17}N\ (?)$$

5 g wurden in 100 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst und in die siedende Lösung binnen 15 Minuten 10 g Natrium (=10fach. Ueberschuß für 2 H) nach und nach hinzugegeben.

Die Natriumreste wurden zuletzt mit 95 % Alkohol zerstört; hierauf das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und ausgeäthert. Der Aether wurde getrocknet und abdestilliert, wobei ein gelber Rückstand blieb, der in 5—6 Minuten durch Reiben und Kühlen zum Erstarren gebracht

wurde. Die Ausbeute betrug ca. 4 1/2 g. Der Körper läßt sich leicht aus Alkohol umkristallisieren, mit dem geringsten Verlust aus Amylalkohol. Er fällt dabei ölig aus, läßt sich jedoch durch Reiben leicht zum Kristallisieren bringen und zeigt dann einen unklaren Schmelzpunkt von 86—90°. Durch mehrmaliges Waschen mit Methylalkohol geht dieser auf 92—93° herauf. Zur Analyse wurde der Körper zwei Mal aus Amyl-, einmal aus Aethylalkohol umkristallisiert und dann mit Methylalkohol drei Mal gewaschen. Er bildet schwachgelbe, feine Kriställchen, die in organischen Lösungsmitteln grün fluoreszieren. Eine sehr intensive Fluoreszenz tritt auf, wenn man die gelbe Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure in Wasser gießt und die wässerige Lösung ausäthert.

Diese Reduktionsprodukte zeigten wieder die schon früher erwähnte Schwerverbrennlichkeit. Es waren deshalb nicht immer eindeutige Analysenresultate zu erzielen.

I. 0,1566 g — 0,4961 g CO_2 und 0,0944 g H_2O
II. 0,1796 g — 0,5730 g „ „ 0,1080 g „
III. 0,1618 g — 9,5 ccm N 10°, 760 mm Druck, über 25% Kalilauge

Ber. f. $C_{20}H_{17}N$:		C 88,56 %	H 6,27 %	N 5,17 %
Gefunden:	I.	86,40 %	6,74 %	—
	II.	87,01 %	6,73 %	—
	III.	—	—	5,42 %

b) zum Tetrahydroderivat.

$$C_{20}H_{15}N \longrightarrow C_{20}H_{19}N$$

2,5 g wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und im Verlauf von 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade mit 25 g Natrium nach und nach versetzt. Da in der zweiten Zeithälfte die Reaktion zu träge wurde, wurden noch weitere 50 ccm absoluten Alkohols hinzugefügt.

Nach dem Erkalten wurde das noch vorhandene Natrium mit 95 % Alkohol zerstört; die alkoholische Lösung dann in Wasser gegossen und letzteres ausgeäthert. Der

Aether wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert, wobei wieder ein braungelber Rückstand blieb, der in warmem Amylalkohol aufgenommen und durch Kühlen zur Kristallisation gebracht wurde. Es ergab sich eine Rohausbeute von 1,8 g. Zur Reinigung wurde der Körper in Methylalkohol gelöst, letzterer zur Entfernung einer gelben Verunreinigung kurz mit Tierkohle aufgekocht, abfiltriert und in Kältemischung gekühlt. Es kristallisierte langsam ein Körper in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 110—111°. Selbst auf 240° erhitzt, zeigte der Körper weder Zersetzung noch eine sonstige Veränderung. Beim Abkühlen erstarrte er wieder und wies denselben scharfen Schmelzpunkt auf.

I. 0,1471 g — 0,4740 g CO_2 u. 0,0970 g H_2O
II. 0,1603 „ — 0,5143 „ „ u. 0,1050 „ „
III. 0,1508 „ — 6,8 ccm N bei 12,5°, 752 mm Druck und ca. 25% Kalilauge.

Ber. f. $C_{20}H_{19}N$:	C 87,91 %	H 6,96 %	N 5,13 %
Gefunden: I.	87,88 %	7,38 %	—
II.	87,48 %	7,32 %	—
III.	—	—	5,28 %

Ueberführung des Dihydroproduktes in Tetrahydroprodukt.

$$C_{20}H_{17}N \longrightarrow C_{20}H_{19}N$$

½ g Dihydroprodukt werden in 75 ccm absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade nach und nach im Verlauf einer halben Stunde mit 7,5 g Natrium versetzt. Bei Beendigung der Reduktion wird die grüne Lösung farblos. Zur Zerstörung der letzten Natriumreste wurden 50 ccm 95 % Alkohol zugegeben; die alkoholische Lösung wurde dann in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Aether wurde mit Tierkohle aufgekocht, filtriert, getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand bildete ein gelbes Oel, das beim Rühren mit dem Glasstab leicht erstarrte. Ausbeute: 0,3 g. In 95 % Alkohol gelöst, kristallierte der Körper in den kleinen, weißen, flimmernden Kristall-

blättchen des Tetrahydroprodukts aus. Die Indentität wurde bestätigt durch den Schmelzpunkt (111°) und die Mischprobe, die keine Depression aufwies.

Versuch den Körper $C_{20}H_{15}N$ mit Hilfe eines Katalysators zu reduzieren. [1])

In eine Lösung von 0,5 g in 150 ccm Eisessig wurden 5 ccm einer 0,5 % wässerigen H_2PtCl_6 lösung und ca. 4 ccm einer 10 % wässerigen Lösung von Gummi arabicum zugegeben. Das Schutzkoloid flockte sofort größenteils aus.

Nach Verdrängung der Luft in der Flasche, die als Reaktionsgefäß diente, mit Wasserstoff wurde mit $^1/_2$ ccm kolloidaler $PdCl_2$lösung geimpft.

Nach mehrstündigem Schütteln bei einer Atmosphäre Ueberdruck war eine Druckabnahme nicht zu bemerken. Die Lösung wurde dann vom ausgeschiedenen Platin abfiltriert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Beim Abdampfen des Aethers wurde das Ausgangsmaterial größtenteils zurückgewonnen.

Einwirkung von Pyridin auf das Ketochlorid des pp-Dichlor-Benzalacetophenons.

$$C_{15}H_{10}Cl_4 + 3\ C_5H_5N$$
$$C_{20}H_{13}NCl_2 + 2\ C_5H_5N \cdot HCl$$

1) Quantitative Bestimmung des abgespaltenen Chlors.

1 g Chlorid wurde in 10 ccm Pyridin gelöst und 1 $^1/_2$ Stunden am Stunden am Steigrohr unter Feuchtigkeitsausschuß gekocht. Die Lösung nahm sofort eine rötliche Färbung an, die schließlich in ein undurchsichtiges Braun überging. Die Farbreaktion des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure war zuletzt verschwunden. Beim Erkalten schied sich binnen kurzer Zeit ein Körper

---

1) Willstätter: Ber. d. D. Ch. Ges. 45, 1472 (1912).

kristallinisch aus. Das Reaktionsgemisch wurde in ziemlich viel Essigester aufgenommen, so daß kein Rückstand blieb; die Essigesterlösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt; dann zweimal mit größeren Wassermengen ausgezogen und schließlich noch dreimal mit kleinen Mengen gewaschen. Die klaren, gelblichen, wässerigen Auszüge wurden vereinigt und zur Vertreibung des Essigesters 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von geringen Mengen ausgeschiedener organischer Bestandteile abfiltriert, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

I. 1 g gaben 0,7956 g AgCl = 19,72 % Cl.
II. 0,9516 „ 0,7708 „ „ = 20,03 „ „

Berechnet sind für 2 Atome Chlor: 21,38 %. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Reaktion das gesamte aliphatisch gebundene Chlor abgespalten wird.

2) Isolierung des Reaktionsproduktes.

5 g Ketochlorid wurden mit 30 ccm trockenem Pyridin am Steigrohr unter Feuchtigkeitsausschluß bis zum Verschwinden der Chloridreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure schwach gekocht, was 1 ½ Stunden in Anspruch nahm. Die braunschwarz gewordene Flüssigkeit schied beim Abkühlen binnen kurzer Zeit einen braunen kristallinischen Körper ab. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Essigester gewaschen. Auf Ton getrocknet, wog er 1,5 g, also 30 % vom Ausgangsmaterial. Weitere 0,9 g wurden durch Aufarbeitung der Lauge erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat mit Essigester versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Pyridins durchgeschüttelt. Nach gutem Waschen mit Wasser wurde der Essigester über Chlorcalcium getrocknet und konzentriert. Beim Erkalten kristallisierte der Körper aus. Es wurde etwas Aceton zugegeben, abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt erhöhte sich dadurch auf 50 % der angewandten Chloridmenge. Die erhaltenen 2,5 g wurden wiederholt mit ca. 20 ccm Aceton aufgekocht, abfiltriert und dann

mehrmals aus je 500 ccm Aceton umkristallisiert. Ich erhielt ca. 1,5 g Reinprodukt: schöne, feine Nadeln von schwachgelber Farbe, die bei 206 – 7° klar schmolzen. Dieselben wurden bei 100° längere Zeit im Vacuum getrocknet und dann als Analysenmaterial verwandt.

Die Reaktion läßt sich auch in größeren Portionen durchführen, ohne daß dabei die Ausbeute eine Verschlechterung erführe. Die Reinigung war aber in solchen Fällen durch Umkristallisieren nicht mehr möglich, weil zu große Lösungsmengen erforderlich gewesen wären. Das Rohprodukt wurde dann in konzentrierter Schwefelsäure gelöst: die Lösung kalt in viel Wasser gegeben; dieses mit Essigester ausgeschüttelt, und letzterer nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen abdestilliert. Ich verwandte zum Teil auch nicht ganz reines Chlorid, ohne daß das Resultat irgend wie schlechter gewesen wäre.

Auch in der Kälte wirkt das Pyridin in demselben Sinne ein, natürlich dauert die Reaktion entsprechend länger. Erst nach 24 Stunden tritt die Braunfärbung auf und es dauert ca. 10 Tage bis das Umsetzungsprodukt auskristallisiert.

I. 0,2272 g — 0,5920 g CO_2 u. 0,0842 g H_2O
II. 0,2010 „ — 0,5214 „ „ u. 0,0746 „ „
III. 0,2097 „ — 0,1804 „ AgCl
IV. 0,1978 „ — 7,6 ccm N bei 19°, 753 mm Druck, über 25% Kalilauge.

Mol.-Gew.: 0,2678 g gaben in 10 ccm Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,233°.

Ber. f. $C_{20}H_{13}NCl_2$		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	71,00 %	71,06 %	70,75 %	—	—
H	3,83 %	4,14 %	4,15 %	—	—
N	4,14 %	—	—	—	4,37
Cl	21,00 %	—	—	21,27 %	—

Mol. Gew. ber. 338 gef. 348,7.

In Benzollösung verläuft die Einwirkung schlechter: 3 g

Ketochlorid wurden in 20 ccm Benzol gelöst und 2,5 ccm Pyridin (theoretische Menge) zugegeben. Es wurde am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade erhitzt. In wenigen Minuten trat eine Bräunung der Lösung ein und die Abscheidung eines schwarzen Oeles begann. Da konzentrierte Schwefelsäure nach 2 1/2 stündigem Kochen der Lösung noch immer die Chloridreaktion gab, wurden weitere 1 1/2 ccm Pyridin zugegeben und noch einmal 1 1/2 Stunden gekocht. Die Chloridreaktion war nun verschwunden. Die Lösung wurde daraufhin mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb eine braune Schmiere zurück, aus der sich nichts isolieren ließ.

Verhalten des Körpers $C_{20}H_{13}NCl_2$

1) gegen Essigsäureanhydrid.

0,8 g wurden mit einigen ccm Essigsäureanhydrid überschichtet; hierzu wurden weitere 10 ccm Anhydrid gegeben, die mit 8—10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt waren. Der Pyridinkörper ging langsam in Lösung und nach wenigen Minuten begann ein anscheinend anderer Körper langsam auszukristallisieren. Nach einiger Zeit wurde eine größere Portion Wasser zugegeben und durch Schütteln das Anhydrid zerstört. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert. Es bestand aus feinen, braunen Nadeln, in einer Menge von 0,6 g. Durch zweimaliges Auskochen mit Methylalkohol ließ sich die braune Farbe entfernen. Der Körper war in konzentrierter Schwefelsäure löslich und ließ sich durch Eingießen in Wasser wieder ausfällen. Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial, ergab keine Schmelzpunktsdepression, so daß kein Zweifel war, daß letzteres unverändert vorlag.

2) gegen Benzoylchlorid.

1/2 g wurde mit einigen ccm Benzoylchlorid übergossen. Da keine Lösung erfolgte wurde kurze Zeit über der Flamme erhitzt Es trat nun Lösung ein. Eine

sonstige Veränderung war nicht wahrnehmbar. Beim Stehenlassen trat eine Farbveränderung in Schmutziggrün ein. Langsam kamen feine Nädelchen heraus. 24 Stunden später wurden die Nadeln abfiltriert und mit Aether gewaschen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

3) gegen Eisessig-Zinnchlorür.[1])

Zinnchlorür wurde mit Eisessig übergossen und durch Einleiten von trockener Salzsäure gelöst. 0,7 g wurden mit 40 ccm obiger Lösung übergossen und auf dem Wasserbad erhitzt. Unter Salzsäureentwicklung ging der Körper in Lösung. 24 Stunden später wurde nochmals 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung blieb klar und irgend eine Veränderung war nicht zu bemerken. Die Flüssigkeit wurde in sehr verdünnte Salzsäure gegeben, wobei ein schwachgelblicher Körper ausfiel, von dem abfiltriert wurde. Dieser war laut Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit dem Ausgangsmaterial.

4) gegen Pikrinsäure.

Je ½ g des Körpers und Pikrinsäure (ber. je 1 Mol.) wurden einzeln in einigen ccm Benzol gelöst. Beim Zusammengießen trat sofort Schwärzung ein und es entstand eine tiefdunkelgrüne Lösung. Da nach 30 Stunden eine weitere Veränderung nicht zu bemerken war, wurde die Lösung im Vacuum abgedampft, wobei ein schwarzer Körper zurückblieb, allem Anscheine nach ein Pikrinsäure-Additionsprodukt. Dieses wurde in Aether aufgenommen und die Lösung dreimal mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich dieselbe aufhellte. Der Aether wurde getrocknet und abdestilliert. Er hinterließ einen gelblichen Körper als Rückstand, dessen Schmelzpunkt und Mischprobe die Identität mit dem Ausgangsmaterial erwies.

[1]) Ueber Reduktion mit Eisessig-Zinnchlorür
s. J. Thiele & A. Wanscheidt, Ann. d. Ch. 376, 276.

5) gegen Kaliumpermanganat.

4 g wurden in 100 ccm reinem Aceton gelöst und zu einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Aceton gegeben. Nach zweitägigem Stehen war Entfärbung eingetreten. Es wurde vom Braunstein abfiltriert und das Aceton abdestilliert; der Rückstand wurde mit wässerigem Natriumbicarbonat aufgenommen und die Lösung schwach angesäuert, wobei ein weißer Körper ausfiel, dessen Menge trocken 0,9 g betrug. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz dieser Körper bei 236°. Laut Mischprobe war er identisch mit p-Chlorbenzoesäure. Ein weiteres Oxydationsprodukt war nicht zu erhalten.

6) gegen Natrium in Amylalkohol.

$$C_{20}H_{13}NCl_2 \longrightarrow C_{20}H_{19}N.$$

Infolge seiner Unlöslichkeit in Aethylalkohol, wurde der Pyridinkörper in diesem Medium nicht angegriffen. Deshalb wurde die Reduktion in Amylalkohol vorgenommen Zu diesem Zwecke wurde 1 g in 50 ccm gelöst und in der Hitze nach und nach mit 10 g Natrium versetzt. Es wurde im Luftbad erwärmt. Der Boden des Kolbens wurde mit einigen Tonscherben bedeckt, um ein Springen des Kolbens durch das untersinkende Natrium zu verhüten [1]). Nach dem Erkalten wurden die Natriumreste in 95 % Alkohol gelöst, und dann das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben. Es wurde schwach angesäuert und schließlich der Amyl- und Aethylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen.

Der zurückgebliebene wässerige Anteil wurde drei Mal ausgeäthert; der Aether gut mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein braunes Oel zurück, das beim Kratzen mit dem Glasstab erstarrte. Dieser Rückstand wurde aus 20 ccm Amylalkohol unter Zusatz von Tierkohle und ein zweites Mal aus Aethylalkohol umkristallisiert. Das Reduktionsprodukt

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 20, 250.

war ein weißer Körper, der aus kleinen flimmernden Kriställchen bestand, die chlorfrei waren und bei 110—111° schmolzen. Die Mischprobe ergab Identität mit dem aus Benzalacetophenon gewonnenen und im Vorausgehenden beschriebenen Tetrahydroprodukt. Es sind also bei der Reduktion auch die beiden kernsubstituierenden Chloratome gegen Wasserstoff ersetzt worden.

7) gegen Brom

Zu $^1/_2$ g, in Chloroform gelöst, wurden im Verlauf von 1 Stunde 15 ccm einer 3,2 %igen Bromchloroformlösung (ber. f. 4 Atome Brom) portionenweise zugegeben. Das Reaktionsgefäß stand im direkten Sonnenlicht; die Temperatur der Lösung betrug ca. 30°. Die Bromfarbe verschwand immer ziemlich schnell. Am Ende des Versuchs rauchte die Lösung schwach. Da schließlich keine Entfärbung mehr erfolgte, wurde das Reaktionsgemisch zwei Tage stehen gelassen; es war noch immer etwas gebräunt. Trotzdem wurde das Chloroform im Vacuum abdestilliert und der Rückstand aus einem Gemisch von Benzol und Aceton umkristallisiert. Ich erhielt wenige Centigramm eines Körpers, der bei 220° schmolz und laut Mischprobe nicht identisch war mit dem Ausgangsmaterial.

8) gegen Natriumnitrit in saurer Lösung.

3 g wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, abgekühlt und langsam in $^3/_4$ Liter wässerige Natriumnitritlösung (10 g pro l) eingegossen. Die Gasentwicklung der freiwerdenden Stickstoffdioxyddämpfe verhinderten ein Zusammenballen des entstehenden roten Körpers, und damit die Verschmierung. Zweckmäßig nimmt man zu dieser Reaktion hohe, weite Standzylinder. Diese wurden leicht mit einem Kork verschlossen, von Zeit zu Zeit etwas geschüttelt und nach dem Zusammengeben 2—3 Stunden stehen gelassen. Dann hatte sich der rote Körper größtenteils kristallinisch unten abgesetzt. Derselbe wurde abfiltriert mit Wasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Rohausbeute betrug so ca. 4 g. Behandelt man das chlorfreie Analogon $C_{20}H_{15}N$ in derselben Weise, so erhält man

einen entsprechenden roten Körper, der dem ersteren zum Verwechseln ähnlich ist. Man kann diese Darstellungsmethode auch dahin variieren, daß man die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure in viel Wasser gießt und nun die Suspension desselben in verdünnter Säure mit der Natriumnitritlösung versetzt. Das Resultat ist das gleiche.

Diese roten Körper sind in Aceton, Benzol und Eisessig leichtlöslich. Doch war es unmöglich, sie aus irgend einem Lösungsmittel wieder kristallinisch zu erhalten. Es trat regelmäßig Verschmierung ein. Ich analysierte obiges Rohmaterial direkt, indem ich es nur fein pulverte und mehrere Tage im Exsiccator gut trocknete. Es zersetzte sich bei 145°.

I. 0,1755 g — 0,3990 g CO_2 und 0,0680 g H_2O
II. 0,1915 „ — 0,4336 „ „ „ 0,0738 „ „
III. 0,1583 „ — 0,1170 „ AgCl.
IV. 0,1940 „ — 9,7 ccm N bei 21°, 748 mm Druck,
V. 0,1900 „ — 9,5 „ „ „ 19°, 744 „ „
über 25 % Kalilauge

Ber. f. $(C_{20}H_{13}NCl_2, {}^1/_2\ NO, 2\ H_2O)_x$ (?) [1])

	C 61,70%,	H 4,37%,	N 5,40%	Cl 18,25%,	O 10,28%
I.	62,00%,	4,33%,	—	—	—
II.	61,75%,	4,31%,	—	—	—
III.	—	—	—	18.27%	—
IV.	—	—	5,63%	—	—
V.	—	—	5,61 %	—	—

Irgendwelche Schlüsse können aus diesen Zahlen nicht gezogen werden.

Verhalten des roten Körpers

1) gegen Kaliumpermanganat.

3 g des roten Körpers wurden in 100 ccm reinem Aceton gelöst und mit 5 g Permanganat in 500 ccm desselben Lösungsmittels versetzt. Bereits nach 2 Stunden

[1]) Vergl. d. theor. Teil.

war vollständige Entfärbung eingetreten. Ein weiteres Gramm Permanganat wurde hinzugegeben; da die Lösung nach 3 Stunden noch gefärbt war, wurde der Ueberschuß des Permanganats mit einigen Tropfen schwefliger Säure reduziert, die goldgelbe Lösung vom Braunstein abfiltriert, wobei ein geringer verschmierter Rückstand blieb, aus dem sich nichts isolieren ließ.

Der Braunstein wurde wiederholt gut mit Wasser gewaschen, letzteres mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann nach Zugabe von Natriumsulfat ausgeäthert. Der Aether wurde in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet, wobei sich aus ihm 0,9 g p-Chlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 236° gewinnen ließen. Die saure, wässerige Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Doch ein weiteres Oxydationsprodukt konnte nicht mehr aufgefunden werden; dies war auch nicht möglich durch Auflösen des Braunsteins in schwefliger Säure und Ausschütteln der erhaltenen Lösung mit Aether.

2) gegen Zinnchlorür in Eisessiglösung.

5 g des roten Körpers wurden in Eisessig gelöst und Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig hinzugegeben. Nach einiger Zeit erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Aufhellung der intensiv roten Lösung. Beim Eingießen der Lösung in Wasser schied sich ein erdfarbener Körper amorph aus, der sich als Aether unlöslich erwies. Beim Abfiltrieren blieb schließlich eine braune schmierige Masse zurück, mit der nichts weiter anzufangen war.

Verhalten des Körpers $C_{20}H_{18}NCl_2$ gegen verschiedene andere Stickstoffsauerstoffverbindungen.

1) Konzentrierte Salpetersäure.

Eine Probe des Körpers wurde im Reagenzrohr mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Binnen zwei

Minuten färbte sich die Säure rot; dies erfolgte noch schneller, wenn man leicht anwärmte. Die Säure wurde dann durch reichliche Wasserzugabe verdünnt, wobei der rote Körper ausflockte, aber rasch verschmierte und nicht abzufiltrieren war.

2) Verdünnte Salpetersäure.

a) Der Körper wurde mit verdünnter Salpetersäure übergossen und angewärmt. Dort wo der Körper das Glas berührte, erfolgte ziemlich rasch der Farbumschlag von Grün nach Rot. Auch hier trat nach wenigen Augenblicken vollständige Verschmierung ein.

b) Etwas des Körpers wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und abgekühlt. Diese Lösung wurde dann langsam zu einer Kaliumnitratlösung gegeben, wobei sich der rote Körper abschied, wie beim Eingießen in Natriumnitritlösung. Der Körper besitzt hier in verstärktem Maße Neigung, sich an der Oberfläche zusammenzuballen und damit zu verschmieren.

4) Amylnitrit.

Der Körper wurde kalt mit Amylnitrit übergossen; tropfenweise wurde absoluter, mit Salzsäure gesättigter Alkohol zugegeben. Der Pyridinkörper ging langsam unter Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung. Diese wird schließlich tiefbraun. Es gelang nicht, das Reaktionsprodukt aus dieser Lösung zu isolieren.

5) Salpetrigsäureanhydrid.

5 g des Körpers wurden in 50 ccm Pyridin gelöst, wozu leichtes Anwärmen erforderlich war. Um ein Wiederausfallen des Körpers zu verhindern, wurde das Gefäß in Wasser von 50° gestellt. In diese Lösung wurde ½ Stunde lang ein starker Strom Stickstoffdioxyd eingeleitet, wobei darauf zu achten ist, daß keine Verstopfung des Einleitungsrohres eintritt. Die Salpetrigsäuredämpfe wurden durch Eintropfenlassen von rauchender Salpetersäure in eine wässerige Natriumnitritlösung erzeugt. Die

Pyridinlösung färbte sich rasch rot; zuletzt erhält man eine schöne, dunkelrote, klare Lösung, die von einer sehr geringen Ausscheidung eines sich gegen 200° zersetzenden Körpers abfiltriert und dann mit 100 ccm Aether versetzt wurde, wobei sich ein roter Körper in einer Menge von 5 g abschied, der abfiltriert und auf Ton getrocknet, sich bei ca. 90° zersetzte. Das war nun kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch. Zur Trennung wurden 3 g wiederholt mit je 100 ccm Aceton übergossen und wieder abfiltriert, wobei die Substanz größtenteils rot in Lösung ging, während 1,2 g eines gelben Körpers zurückblieben, der sich gegen 190° zersetzte.

Die roten Acetonlösungen wurden mit der gleichen Menge Aether versetzt, wobei sich der rote Körper rein abschied. Derselbe wurde abfiltriert und gut mit Aether gewaschen. Er zersetzte sich nun bei 93°. Die Ausbeute betrug fast 1 $^1/_2$ g. Wird er nur einen Augenblick in einem Schälchen aufs Wasserbad gesetzt, erfolgt Zersetzung; und an die Stelle des schönen Rot trat eine rostbraune Mißfarbe. Dieses Produkt wurde nun in ziemlich viel Aceton wieder aufgenommen, auf dem Wasserbade konzentriert und dann bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Dabei kristallisiert ein farbloser Körper in schönen, längeren, feinen, strahlig angeordneten Nadeln aus, die durch Waschen mit einigen Tropfen Aceton von der noch anhaftenden roten Mutterlauge vollständig befreit wurden. Die Kristalle wurden ein zweites Mal in Aceton aufgenommen und ebenso behandelt. Der neue Körper, der noch gut mit Aether gewaschen wurde, sinterte von 110° ab und schmolz bei 116—117°, um beim Abkühlen wieder zu erstarren. Aufs neue erhitzt, zeigte die Substanz bei 117° einen scharfen Schmelzpunkt. Die Schmelze war farblos und klar. Erst oberhalb 180° begann die Substanz sich zu zersetzen. In Pyridin löst sich der Körper farblos. Mit Phenol erhitzt, färbt er dieses schwachrötlich. Er zeigt die Liebermannsche Reaktion, die folgendermaßen angestellt wurde: eine Messerspitze voll Phenol und ungefähr 1/10 soviel Substanz wurden im Reagenzrohr gemischt, durch

geringes Erwärmen zur Lösung gebracht und dann mit 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch färbte sich braunschwarz und wurde undurchsichtig. Es wurde in Wasser gegossen, wobei letzteres eine rotbraune Färbung annahm, die bei Zugabe von Alkali in Grünblau umschlug.

Wie oben ausgeführt wurde, blieb bei der wiederholten Behandlung von 3 g rotem Rohprodukt mit Aceton ein gelber Rückstand von 1,2 g, der sich gegen 190° zersetzte Da dieser, wie mit bloßem Auge festzustellen war, noch rote Partikelchen enthielt, wurde er mit 200 ccm Aceton einige Zeit gekocht, das sich dabei wieder intensiv rot färbte Nach dem Abfiltrieren blieb ein reingelber Körper zurück, der sich nach kurzem, vorherigen Sintern und Schwarzwerden bei 192 –93° zersetzte. In Aether ist er vollkommen unlöslich. Kocht man ihn längere Zeit mit viel Aceton so geht er in geringer Menge unter Rotfärbung in Lösung. Konzentriert man eine solche Acetonlösung, so scheidet sich beim Abkühlen wieder ein roter Körper aus, der ganz die Farbe und das Aussehen des sich bei 93° zersetzenden Produkts zeigt, im Gegensatz hierzu aber zwischen 205 und 210° einen scharfen Zersetzungspunkt aufweist.

Beim Erwärmen des gelben Körpers mit Pyridin geht er rot in Lösung. Bringt man ihn in bloße Berührung mit Phenol, so lagert er sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb mehrerer Stunden vollständig in einen roten Körper um. Sowohl der gelbe Körper (Zsp. 193°) wie der rote Körper (Zsp. 205—210°) zeigen die Liebermann'sche Reaktion, die, wie oben beschrieben, angestellt wurde.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde am 30. August 1883 zu Bischweiler (U.-Els.) als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Moscherosch geboren. Nach mehrjähriger Jugendkrankheit besuchte er das Progymnasium zu Bischweiler und die Oberrealschule zu Straßburg, die er mit dem Reifezeugnis verließ.

Nach einjährigem Besuch der Technischen Hochschule zu Darmstadt, ließ er sich an der Straßburger Kaiser-Wilhelms-Universität immatrikulieren, wo er sich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie widmete.